Dérivés

de la

méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3

et du

méthylène-3 dithiole-1,2

1962

Hervé QUINIOU

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542709_0018

T H E S E S

Présentées

A la Faculté des Sciences

de l'Université de CAEN

pour obtenir le grade

de Docteur ès-Sciences

par

Hervé QUINIOU

1ère thèse - Dérivés de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 et du méthylène-3 dithiole-1,2.

2ème thèse - Détermination de structures cristallines au moyen de rayons X.

Présentées et soutenues le 31 Mars 1962

JURY :

M.	N.LOZAC'H, Doyen, Professeur	Président
MM.	H.NORMANT, Professeur à la Sorbonne	Examinateurs
	J.VIALLE, Professeur	
	P.GIACOMO, Professeur	

UNIVERSITE DE CAEN
FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1961-1962

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale)
	APERY	Professeur (Calcul Différentiel et Intégral)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique Rationnelle)
	BACHELET	Professeur (Chimie)
	MALLIAVIN	Professeur (Mathématiques)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	PHAM	Professeur (Mathématiques)
	GIACOMO	Professeur (Physique)
	REY	Professeur (Zoologie)
	MONIER	Professeur (Minéralogie)
	CONIA	Professeur (Chimie)
	PAREYN	Professeur (Géologie)
Mme	GAYRAL	Professeur (Botanique)
MM.	ROMANET	Professeur (Chimie)
	BINET	Professeur (Botanique)
	THUREAU	Professeur sans chaire (Electronique)
	DOGUET	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
	CABANNES	Maître de Conférences (Physique)
	RYBAK	Maître de Conférences (Physiologie Animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Maître de Conférences (Physique)
	GIRAULT	Maître de Conférences (Mathématiques)
	SCHAAL	Maître de Conférences (Chimie)
	NATAF	Maître de Conférences (Mathématiques)
	GEFFROY	Maître de Conférences (Mathématiques)
	BARRAT	Maître de Conférences (Physique)
	BERNARD	Maître de Conférences (Chimie)
	LEGROS	Maître de Conférences (Physique)
	GAULT	Maître de Conférences (Chimie)
	SALMON	Maître de Conférences (Physique)
Mle	DEMEUSY	Maître de Conférences (Biologie)
MM.	MOLLIER	Maître de Conférences (Chimie)
	PINAZZI	Maître de Conférences (Chimie)
	GRAF	Maître de Conférences (Physique)
	KAUFFMANN	Maître de Conférences (Microbiologie)
Mme	CONNES	Maître de Conférences (Physique)
MM.	BENOIT	Maître de Conférences (Physique)
	BOK	Maître de Conférences (Physique Appliquée)
	DESCHANVRES	Maître de Conférences (Chimie)
	BOULLARD	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
Mme	BLANCHETON	Chargée d'Enseignement (Mathématiques)
M.	CAUCAL	Secrétaire Principal des Facultés de Droit et des Sciences.

A Monsieur le Doyen

N. LOZAC'H

A ma famille

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Caen sous la direction de Monsieur le Doyen N. LOZAC'H.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma sincère reconnaissance pour la bienveillance qu'il m'a témoignée et le soin constant qu'il a pris de mes recherches.

Ma gratitude s'adresse aussi à Monsieur le Professeur VIALLE pour l'intérêt qu'il a toujours porté à cette étude.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur NORMANT et à Monsieur le Professeur GIACOMO qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur LEGRAND et Monsieur MOLLIER pour leurs conseils et les produits qu'ils ont amicalement mis à ma disposition.

Mes remerciements vont aussi à tous mes camarades de Laboratoire et au personnel des différents Services pour l'aide que j'ai trouvée auprès d'eux.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I :

Synthèse d'(aryl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3 3

A - Condensation d'aldéhydes aromatiques sur les méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3 6

B - Sulfuration d'esters β-cétoniques 10

CHAPITRE II :

Préparation d'anils et de nitrones par condensation de la *p*-nitroso N,N-diméthylaniline sur des méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3 diversement substituées 15

CHAPITRE III :

Synthèse d'esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques et acétiques 25

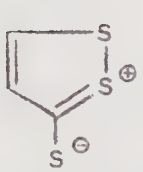
CONCLUSION 51

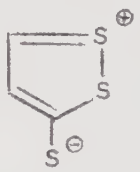
BIBLIOGRAPHIE, INDEX

INTRODUCTION

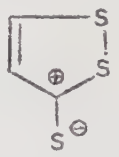
Les propriétés chimiques des chaînes latérales des dithiole-1,2 thiones-3 ont été jusqu'ici peu étudiées. Le but initial de nos recherches fut d'examiner un certain nombre d'alkyl dithiole-1,2 thiones-3 afin de déterminer l'influence du noyau dithiolique sur la réactivité des chaînes latérales, et plus particulièrement sur celle des chaînons directement liés au cycle.

Il a été reconnu que le noyau dithiolique possède un certain caractère aromatique, mais ce caractère aromatique est d'un type assez particulier car le cycle possède un net caractère positif en raison de la contribution de formes ioniques telles que les suivantes :





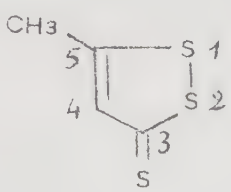
Formes "sulfure de sulfonium"



Formes "sulfure de carbénium"

L'existence d'une charge positive sur le cycle explique sans doute pourquoi celui-ci, remarquablement stable en milieu acide, est très fragile en milieu basique. L'examen des formes carbénium montre de plus que la charge positive du carbone 4 doit être négligeable vis à vis de celle du carbone 5 , ce qui fait qu'un groupe CH_3 ou CH_2 fixé en 5 réagira, sur un aldéhyde aromatique par exemple, beaucoup mieux qu'un groupe analogue fixé en 4 .

On peut présenter les choses d'une manière légèrement différente en remarquant que dans la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3, le CH_3 en 5 est activé par le groupe thiocarbonyle dont l'influence est transmise par la double liaison 4-5 .



Des propriétés de ce genre ont déjà été signalées par SCHONBERG pour les méthyl-2 thio-4 chromones dont le groupe méthyle, en position 2 est activé par le thiocarbonyle en 4 par l'intermédiaire de la double liaison 3-4 . Cet auteur a en particulier étudié la condensation sur ce groupe méthyle soit des aldéhydes aromatiques, soit de la *p*-nitroso-diméthylaniline. Nous avons constaté que ces réactifs se comportent de manière analogue avec les méthyles fixés en 5 sur les dithiole-1,2 thiones-3, mais que les méthyles fixés en 4 ne réagissent pratiquement pas.

La réaction des aldéhydes aromatiques avec les méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3 fournissant des (aryl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3, nous avons envisagé la possibilité de préparer des (aryl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 ones-3 qui sous l'action du pentasulfure de phosphore devaient conduire aux thiones correspondantes.

E. BAUMANN et E. FROMM (4) avaient déjà signalé que l'action du soufre sur le cinnamate d'éthyle fournit la phényl-5 dithiole-1,2 one-3. P. RAOUL et J. VIALLE (26) indiquent par ailleurs que la sulfuration du benzylidène malonate d'éthyle donne l'éthoxycarbonyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 one-3.

C'est pourquoi nous avons étudié la sulfuration de divers cinnamylidène acétates et cinnamylidène malonates de méthyle ou d'éthyle.

La sulfuration des cinnamylidène acétates (aryl-5 pentadiène-2,4 oates d'alkyle) ne nous a pas fourni de résultats, par suite d'une résinification de la masse réactionnelle.

Par contre la sulfuration des cinnamylidène malonates nous a permis d'isoler des composés sulfurés : ce n'étaient pas des alcoxycarbonyl-4 (aryl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 ones-3, mais des (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonates d'alkyle.

Notre travail comporte donc trois parties :

a) La première partie étudie l'action des aldéhydes aromatiques sur les méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3.

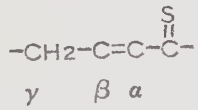
b) La deuxième partie traite de l'action de la *p*-nitroso N,N-diméthylaniline sur les mêmes dithiolethiones.

c) La troisième partie, après description d'une série d'esters (aryl-3 allylidène) maloniques nouveaux, étudie leur sulfuration puis la saponification et la transestérification des (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonates obtenus.

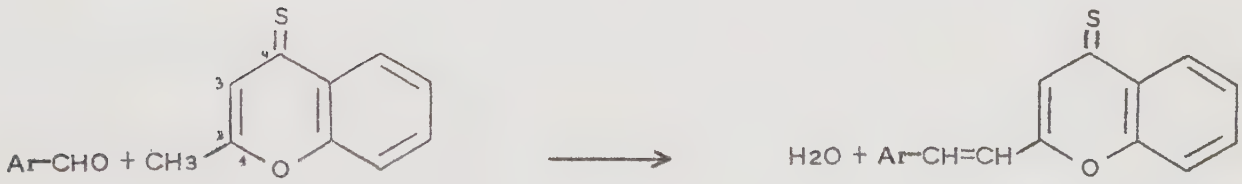
CHAPITRE I

SYNTHESES D'(ARYL-2 VINYL)-5 DITHIOLE-1,2 THIONES-3.

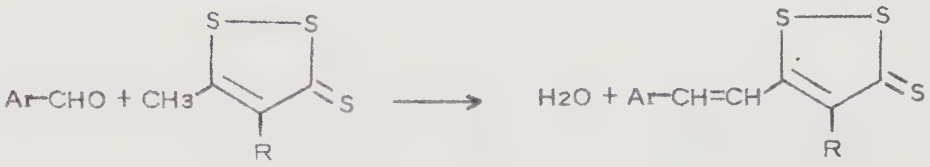
La mobilité des hydrogènes en γ sur une cétone $\alpha:\beta$-éthylénique est un fait bien connu, mais cette propriété n'a été que très peu étudiée pour les thiocétones $\alpha:\beta$-éthyléniques. La principale raison en est sans doute la difficulté de préparation de ces composés et, en général, leur faible stabilité. Toutefois quand le thiocarbonyle fait partie d'un cycle insaturé, on peut avoir des substances relativement stables contenant l'enchaînement :



Dans une telle structure, il est à prévoir que le groupe $-CH_2-$ en γ va posséder une réactivité particulière qui pourra par exemple se traduire par des condensations sur les aldéhydes aromatiques. C'est ce que A. SCHÖNBERG (31) a montré dans le cas de la méthyl-2 thio-4 chromone :



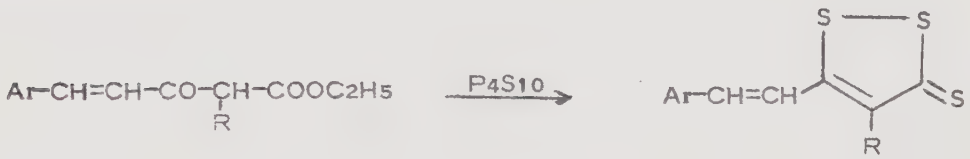
Nous avons pensé que les méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3 pouvaient présenter une propriété analogue, ce qui apporterait une méthode de synthèse commode pour toute une classe d'(aryl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3 dont la préparation s'avérait jusqu'alors difficile ou impossible :



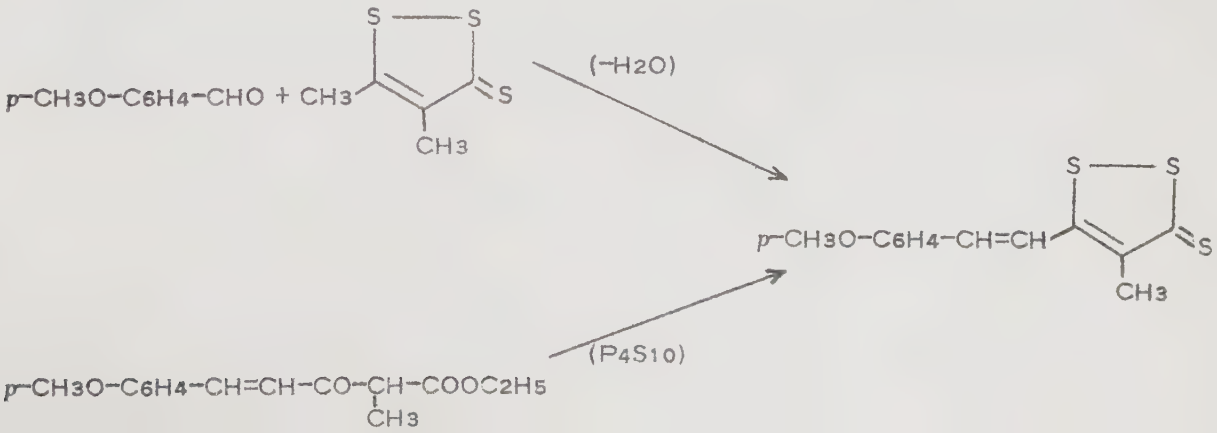
Cette méthode a été appliquée avec les trois aldéhydes ArCHO suivants :

Aldéhyde benzoïque
Aldéhyde anisique (*p* -méthoxybenzoïque)
Aldéhyde furoïque (ou furfural).

Pour confirmer la structure des produits de condensation obtenus, nous avons reproduit certains d'entre eux par sulfuration d'esters β-cétoniques selon une méthode déjà décrite (18) :



La *p* -méthoxystyryl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 a été ainsi préparée par les deux méthodes indiquées ci-dessus, ce qui montre bien le rôle joué par le groupe thiocarbonyle qui dans la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 active le méthyle en 5 par l'intermédiaire du cycle, et non le méthyle voisin en 4 :



Dithiole-1,2 thiones-3 obtenues.

Méthodes employées { A : condensation
B : sulfuration d'esters β-cétoniques.

Substituants	Méthode	F =
Styryl-5	A-B	121,5°
Méthyl-4 styryl-5	A	125°
Ethyl-4 styryl-5	A	97,5°
Propyl-4 styryl-5	A	62°
Phényl-4 styryl-5	A	107°
p-Méthoxystyryl-5	A-B	135,5°
p-Méthoxystyryl-5 méthyl-4	A-B	186°
Ethyl-4 p-méthoxystyryl-5	A	152°
p-Méthoxystyryl-5 propyl-4	A	99°
(Furyl-2':2-vinyl)-5	A	142°
(Furyl-2':2-vinyl)-5 méthyl-4	A	166°
Ethyl-4 (furyl-2':2-vinyl)-5	A	82°
(Furyl-2':2-vinyl)-5 propyl-4	A	73°
(Furyl-2':2-vinyl)-5 phényl-4	A	170°

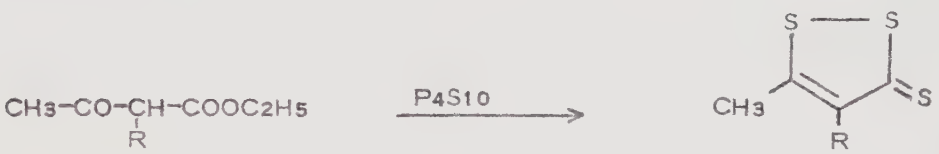
Notons enfin que, dans les conditions expérimentales utilisées, les possibilités de condensation des aldéhydes aromatiques sur les dithiolethiones semblent limitées aux méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3, diversement substituées en 4 : les essais effectués sur l'éthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 et sur la benzyl-5 dithiole-1,2 thione-3, possédant toutes deux un $-CH_2-$ en γ du groupement $>C=S$, ont été infructueux.

PARTIE EXPERIMENTALE

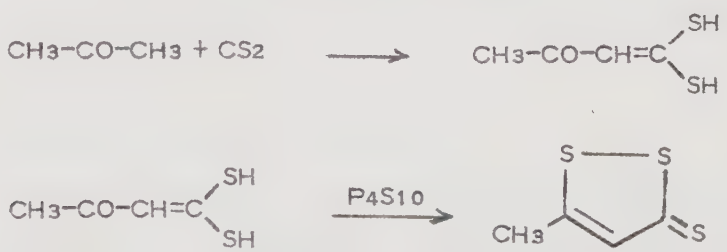
A - CONDENSATION D'ALDEHYDES AROMATIQUES SUR LES METHYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONES-3.

Matières premières.

La méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 et les méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3 substituées en 4 par les radicaux : méthyle, éthyle, propyle et phényle furent préparées d'après N. LOZAC'H et L. LEGRAND (18) par sulfuration des esters β-cétoniques correspondants :



Dans le cas de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 nous avons aussi utilisé une méthode de préparation récemment décrite par A. THUILLIER et J. VIALLE (34):



Toutes ces dithiolethiones étaient déjà connues à l'exception de la méthyl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3. Celle-ci a été obtenue avec un rendement de 31 % à partir de l'oxo-3 propyl-2 butyrate d'éthyle. On chauffe sous reflux, pendant 1 h, 58 g de pentasulfure de phosphore et 29 g d'ester β-cétonique dissous dans 500 cm^3 de tétraline. La dithiolethione obtenue est précipitée sous forme de complexe mercurique.

Le précipité pèse 67 g. Après décomposition du complexe mercurique par une solution saturée de sulfure de sodium et extraction de la dithiolethione au benzène, le benzène est distillé et la dithiolethione cristallise dans la solution concentrée. On complète alors la purification par chromatographie sur alumine et cristallisation dans l'éthanol. On obtient des cristaux jaunes fondant à 48,5°.

Analyse : $C_7H_{10}S_3$	: Calc. %	: C	44,17	H	5,29
	Tr.	:	44,16		5,42.

Procédé de condensation.

A 0,01 mol.g de dithiolethione dissoute dans 80 cm^3 à 100 cm^3 d'éthanol, on ajoute de 0,01 à 0,02 mol.g d'aldéhyde et quelques gouttes de pipéridine. On a préféré utiliser un excès d'aldéhyde par rapport à la dithiolethione de façon à obtenir une condensation quasi totale de la dithiolethione utilisée. Il est en effet plus facile de se débarrasser de l'aldéhyde résiduel que de séparer la dithiolethione non condensée.

Le mélange réactionnel est chauffé au bain-marie jusqu'à évaporation complète de l'éthanol. Le début de la condensation est marqué par une nette accentuation de la couleur rouge du milieu alcoolique. On distille alors sous vide l'aldéhyde en excès. On reprend le résidu par quelques cm^3 de benzène. Par refroidissement le produit de la réaction cristallise.

Les cristaux sont alors essorés et lavés à l'éther de pétrole. On les redissout dans le minimum de benzène que l'on étend de 5 à 10 fois son volume d'éther de pétrole selon la solubilité de la dithiolethione, dans le mélange de benzène et d'éther de pétrole. Cette solution est chromatographiée sur alumine. On élue par un mélange de benzène (20 %) et d'éther de pétrole. Après évaporation du solvant les fractions moyennes de la chromatographie laissent un résidu constitué par la dithiolethione recherchée. On la cristallise dans l'éthanol ou dans le benzène jusqu'à point de fusion constant.

Styryl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Ce corps, obtenu par condensation de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 sur l'aldéhyde benzoïque se présente sous la forme de cristaux bruns fondant à 121,5°. Le rendement calculé par rapport à la dithiolethione de départ est de 43 %.

Analyse : $C_{11}H_8S_3$	: Calc. %	: C	55,89	H	3,41	S	40,70
	Tr.	:	55,84		3,39		40,21
			56,03		3,67		39,90.

Méthyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Cette substance a été obtenue à partir de l'aldéhyde benzoïque et de la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 sous la forme de cristaux rouges fondant à 125° après cristallisation dans le benzène. Le rendement est de 64 %.

Analyse : $C_{12}H_{10}S_3$	: Calc. %	: C	57,55	H	4,02
	Tr.	:	57,71		3,91.

Ethyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Ce corps a été préparé par condensation de l'aldéhyde benzoïque sur l'éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 sous la forme de cristaux rouge vineux fondant à 97,5° après deux cristallisations dans l'éthanol du résidu de chromatographie.

Analyse : $C_{13}H_{12}S_3$	: Calc. %	: C	59,04	H	4,58	S	36,38
	Tr.	:	59,24		4,60		36,51.

Propyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3.

La purification de ce corps, obtenu par condensation de l'aldéhyde benzoïque sur la méthyl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3, est assez malaisée. Après chromatographie, la solution benzénique de dithiolethione est chauffée sous reflux avec du noir végétal. Après distillation du benzène, la dithiolethione est cristallisée dans l'éther de pétrole puis dans l'éthanol. On obtient des cristaux rouges fondant à 62°.

Analyse : $C_{14}H_{14}S_3$	: Calc. %	: C	60,38	H	5,06
	Tr.	:	60,28		5,03.

Phényl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Après une première chromatographie le rendement de la condensation de l'aldéhyde benzoïque sur la méthyl-5 phényl-4 dithiole-1,2 thione-3 est de 62 %. La cristallisation dans les solvants usuels est assez malaisée. En utilisant un mélange de benzène et d'éthanol on peut isoler des aiguilles rouges fondant à 107°.

Analyse : $C_{17}H_{12}S_3$	: Calc. %	: C	65,34	H	3,87
	Tr.	:	65,31		3,83
			65,02		3,89.

p-Méthoxystyryl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Cette substance obtenue par condensation de l'aldéhyde anisique sur la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3, forme des cristaux rouge-orangé fondant à 135,5° après cristallisation dans le benzène. Le rendement est de 65 %.

Analyse : $C_{12}H_{10}OS_3$	Calc. %	C 54,10	H 3,78	S 36,11
	Tr.	53,96	3,76	35,27
		53,90	3,77	35,10.

p -Méthoxystyryl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.

Ce composé fourni par condensation de l'aldéhyde anisique sur la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 donne des cristaux rouge vineux fondant à 186° après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éthanol.

Analyse : $C_{13}H_{12}OS_3$	Calc. %	C 55,68	H 4,31	S 34,30
	Tr.	55,94	4,48	34,63
		56,04	4,37	34,40.

Ethyl-4 p -méthoxystyryl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Ce composé obtenu en condensant l'aldéhyde anisique sur l'éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 donne des cristaux rouge grenat fondant à 152°. Les cristaux sont peu solubles dans l'alcool et ont été cristallisés dans un mélange de benzène et d'éthanol.

Analyse : $C_{14}H_{14}OS_3$	Calc. %	C 57,10	H 4,79	S 32,67
	Tr.	57,12	4,74	32,67
		57,37	4,98	32,69.

p -Méthoxystyryl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3.

Ce composé obtenu par réaction de l'aldéhyde anisique avec la méthyl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3 donne des cristaux grenat fondant à 99°, après une première cristallisation dans le benzène et deux cristallisations dans l'éthanol.

Analyse : $C_{15}H_{16}OS_3$	Calc. %	C 58,39	H 5,22	S 31,18
	Tr.	58,33	5,48	31,31
		58,09	5,28	31,23.

(Furyl-2':2-vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

Ce corps fourni par condensation du furfural sur la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 donne des cristaux bruns après deux cristallisations dans l'éthanol. Le rendement est de 60 %. Les cristaux fondent à 142°.

Analyse : $C_9H_6OS_3$	Calc. %	C 47,75	H 2,67
	Tr.	47,64	2,81.

(Furyl-2':2-vinyl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.

Ce corps isolé de l'action du furfural sur la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 donne des cristaux grenat fondant à 166° après cristallisation dans l'éthanol. Le rendement est de 79 %.

Analyse : $C_{10}H_8OS_3$	Calc. %	: C	49,96	H 3,35
	Tr.	:	50,03	3,39
			50,10	3,35.

(Furyl-2':2-vinyl)-5 éthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.

Ce corps est obtenu en condensant le furfural sur l'éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3. Il se présente sous forme de cristaux rouge brun fondant à 82° après trois cristallisations dans l'éthanol.

Analyse : $C_{11}H_{10}OS_3$	Calc. %	: C	51,95	H 3,96
	Tr.	:	52,04	4,19
			52,14	4,33.

(Furyl-2':2-vinyl)-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3.

Obtenu par condensation du furfural sur la méthyl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3 ce corps se présente sous la forme de cristaux violets fondant à 75° après deux cristallisations dans l'éthanol.

Analyse : $C_{12}H_{12}OS_3$	Calc. %	: C	53,69	H 4,50
	Tr.	:	53,49	4,68.

(Furyl-2':2 vinyl)-5 phényl-4 dithiole-1,2 thione-3.

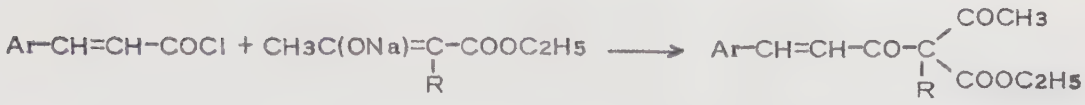
Ce corps fourni par condensation du furfural sur la méthyl-5 phényl-4 dithiole-1,2 thione-3 donne des cristaux rouges fondant à 170°. La dithiolethione de condensation a été cristallisée deux fois dans l'éthanol puis une dernière fois dans le cyclohexane.

Analyse : $C_{15}H_{10}OS_3$	Calc. %	: C	59,56	H 3,33
	Tr.	:	59,56	3,33.

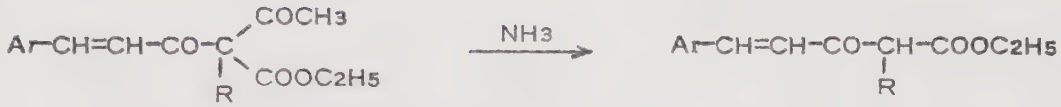
B - SULFURATION D'ESTERS β-CETONIQUES.

Les esters β-cétoniques suivants ont été préparés : oxo-3 phényl-5 pentène-4 oate d'éthyle, (*p*-méthoxyphényl)-5 oxo-3 pentène-4 oate d'éthyle et (*p*-méthoxyphényl)-5 méthyl-2 oxo-3 pentène-4 oate d'éthyle. Les deux premiers esters sont décrits (10), le troisième a été préparé de façon analogue.

Les réactions mises en oeuvre sont les suivantes :



puis :



Chlorure de cinnamoyle.

On prépare le chlorure de cinnamoyle par action du pentachlorure de phosphore sur l'acide cinnamique. A partir d'une mol.g d'acide et d'une mol.g de pentachlorure on a obtenu 153 g de chlorure de cinnamoyle. $Eb_{12-13} = 130-131°$. Le rendement de la réaction est de 92 %.

Acétyl-2 oxo-3 phényl-5 pentène-4 oate d'éthyle.

On fait réagir 21 g de sodium sur un grand excès d'éthanol absolu (300-350 cm^3). On y ajoute 119 g d'acétylacétate d'éthyle. Après chauffage d'une demi-heure l'excès d'alcool est distillé sous vide. Avant d'avoir chassé complètement l'alcool on ajoute du xylène sec et on continue à chasser un mélange d'alcool et de xylène, le distillat est remplacé à trois ou quatre reprises par des portions de 125 cm^3 de xylène sec. Le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle se prend en une masse blanche. La solution xylénique contenant en suspension l'acétylacétate sodé est étendue à 600 cm^3. D'autre part le chlorure de cinnamoyle est dissous dans 300 cm^3 de xylène sec en chauffant légèrement. On ajoute alors peu à peu la solution de chlorure d'acide dans la suspension de dérivé sodé. On agite pendant 24 h environ après la fin de l'addition. Pour éliminer le chlorure de sodium formé la solution est alors centrifugée et décantée. Après avoir chassé le xylène sous vide le résidu cristallise. On obtient 125 g de l'ester cherché fondant à 44-46°.

Oxo-3 phényl-5 pentène-4 oate d'éthyle.

On dissout 14 g d'acétyl-2 oxo-3 phényl-5 pentène-4 oate d'éthyle dans environ 50 cm^3 de soude normale. On sature d'ammoniac à 0° et on laisse reposer 1 h à température ambiante. On acidifie alors par de l'acide sulfurique 3N puis on extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée par une solution bicarbonatée, puis à l'eau, et enfin séchée sur chlorure de calcium. Après avoir chassé l'éther on obtient un résidu huileux. La distillation sous pression réduite donne finalement 7 g d'oxo-3 phényl-5 pentène-4 oate d'éthyle fondant à 44-46°.

Styryl-5 dithiole-1,2 thione-3.

On a d'abord essayé de sulfurer l'ester précédent par le pentasulfure de phosphore dans les conditions donnant habituellement les meilleurs rendements à partir des esters β-cétoniques : chauffage de 40 à 60 minutes à 210° dans la tétraline. Nous n'avons pas obtenu ainsi la dithiolethione attendue sans doute en raison de la trop grande réactivité du radical styryle. La sulfuration dans des conditions plus douces a donné le résultat cherché. On procède de la façon suivante : à 350 cm^3 de xylène on ajoute 5 g d'oxo-3 phényl-5 pentène-4 oate d'éthyle et 15 g de pentasulfure de phosphore. On chauffe sous reflux au bain de paraffine. A l'ébullition du xylène le milieu réactionnel rougit rapidement puis commence à noircir. On a arrêté le chauffage 15 mn après le début de l'ébullition. Le composé sulfuré formé subit alors le traitement habituel déjà décrit dans ce chapitre à propos de la méthyl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3. On termine la purification par chromatographie sur alumine et la dithiolethione, après une première cristallisation dans le benzène et trois cristallisations dans l'éthanol, se présente sous forme de cristaux bruns fondant à 121,5°. On a obtenu 0,3 g de styryl-5 dithiole-1,2 thione-3, soit un rendement de 5,5 %. Le spectre infra-rouge de la dithiolethione est identique au spectre de la même dithiolethione préparée par condensation de l'aldéhyde benzoïque sur la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Analyse : $C_{11}H_8S_3$	: Calc. %	: C	55,89	H 3,41	S 40,70
	Tr.	:	55,89	3,41	40,51
			55,80	3,48.	

Acide p-méthoxycinnamique.

Cet acide est préparé par condensation de l'acide malonique sur l'aldéhyde anisique (36). Cette réaction se fait dans la pyridine en présence de traces de pipéridine. On a chauffé 1 h au bain-marie. Après cristallisation dans l'acide acétique on a obtenu des cristaux fondant à 172°. Rendement de la condensation : 80 %.

Chlorure de p-méthoxycinnamoyle.

On fait réagir 100 g de chlorure de thionyle sur 89 g d'acide p-méthoxycinnamique. On a recueilli 76 g de chlorure d'acide, soit un rendement de 78 %. $Eb_{13} = 178°$.

Acétyl-2 (p-méthoxyphényl)-5 oxo-3 pentène-4 oate d'éthyle.

On a utilisé 51 g d'acétylacétate d'éthyle. Au dérivé sodé on a ajouté la quantité calculée de chlorure de p-méthoxycinnamoyle. On recueille finalement 32 g d'acétyl-2 (p-méthoxyphényl)-5 oxo-3 pentène-4 oate d'éthyle fondant à 63-65°.

(p -Méthoxyphényl)-5 oxo-3 pentène-4 oate d'éthyle.

On soumet 32 g de l'ester précédent à l'hydrolyse alcaline en le dissolvant dans 110 cm³ de soude normale. Après saturation par de l'ammoniac à 0° et acidification on isole 18 g de (p -méthoxyphényl)-5 oxo-3 pentène-4 oate d'éthyle partiellement cristallisé. La littérature donne F = 44-45°.

(p -Méthoxystyryl)-5 dithiole-1,2 thione-3.

On part des quantités suivantes : 12 g d'ester, 30 g de pentasulfure de phosphore en solution dans 300 cm³ de xylène. On chauffe 10 mn sous reflux. Le produit sulfuré obtenu est purifié comme à l'ordinaire : chromatographie sur alumine puis cristallisation dans l'éthanol. On obtient 0,1 g de cristaux bruns fondant à 135,5° et dont le spectre d'absorption infra-rouge est identique au spectre de la dithiolethione préparée par condensation.

Analyse : $C_{12}H_{10}S_3O$	: Calc. %	: C	54,10	H 3,78	S 36,11
	Tr.	:	54,14	3,69	36,16
			53,95	3,70	36,08.

Méthyl-2 oxo-3 butyrate d'éthyle.

Ce corps a été préparé par action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle en milieu alcoolique. On a utilisé 17 g de sodium et 96 g d'acétylacétate d'éthyle dissous dans 500 cm³ d'alcool absolu. On y ajoute 115 g d'iodure de méthyle sous bonne agitation en chauffant au bain-marie. La réaction dure 1 h 30 et a permis d'isoler 69 g de méthyl-2 oxo-3 butyrate d'éthyle. Eb_{13} = 79-80°.

Acétyl-2 (p -méthoxyphényl)-5 méthyl-2 oxo-3 pentène-4 oate d'éthyle.

On fait réagir 50 g de chlorure de p -méthoxycinnamoyle sur 35 g de méthyl-2 oxo-3 butyrate d'éthyle sodé par 6 g de sodium. Après agitation de 24 h à température ambiante on isole sous 1 mm,30 g d'un liquide huileux bouillant entre 170 et 180°. L'acétyl-2 (p -méthoxyphényl)-5 méthyl-2 oxo-3 pentène-4 oate d'éthyle a été redistillé. Eb_1 = 175°.

Analyse : $C_{17}H_{20}O_5$	: Calc. %	: C	67,09	H 6,62
	Tr.	:	67,89	6,57.

(p -méthoxyphényl)-5 méthyl-2 oxo-3 pentène-4 oate d'éthyle.

A partir de 25 g de l'ester précédent l'hydrolyse permet d'isoler 12 g d'une huile semi-cristallisée bouillant entre 196 et 204° sous 13 mm.

Le (*p* -méthoxyphényl)-5 méthyl-2 oxo-3 pentène-4 oate d'éthyle a été redistillé. Eb_1 = 165-167°.

Analyse : $C_{15}H_{18}O_4$	: Calc. %	: C	68,68	H 6,92
	Tr.	:	68,51	6,62
			68,79	6,64.

(*p* -Méthoxystyryl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3.

Cette substance, fournie par la sulfuration du (*p* -méthoxyphényl)-5 méthyl-2 oxo-3 pentène-4 oate d'éthyle conduite comme précédemment, donne des cristaux bruns fondant à 186°. Ces cristaux ne donnent aucune dépression de point de fusion s'ils sont mélangés à des cristaux de (*p* -méthoxystyryl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 provenant de la condensation de l'aldéhyde anisique sur la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3. De plus les deux spectres d'absorption infra-rouge sont strictement identiques.

CHAPITRE II

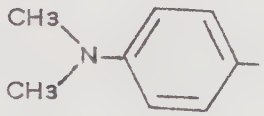
PREPARATION D'ANILES ET DE NITRONES PAR CONDENSATION DE LA *p*-NITROSODIMETHYL-ANILINE SUR DES METHYL-5 DITHIOLE-1,2 THIONES-3 DIVERSEMENT SUBSTITUEES.

Dans ce chapitre nous étudions l'action de la *p*-nitroso N,N-diméthyl-aniline sur les méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3 diversement substituées en 4 : nous avons isolé l'anile et la nitrone correspondantes pour chacune des dithiolethiones envisagées. L'anile a été obtenue avec une pureté satisfaisante à partir de la nitrone par sublimation ou distillation sous 0,05 mm. Cette décomposition thermique des nitrones en aniles ne semble pas avoir été, jusqu'ici, signalée.

On peut admettre que la *p*-nitroso N,N-diméthylaniline donne d'abord une réaction de type aldolique fournissant une hydroxylamine (A) :

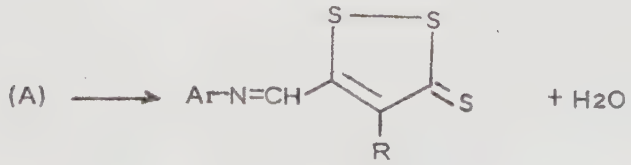
(A)

Ar *représente*



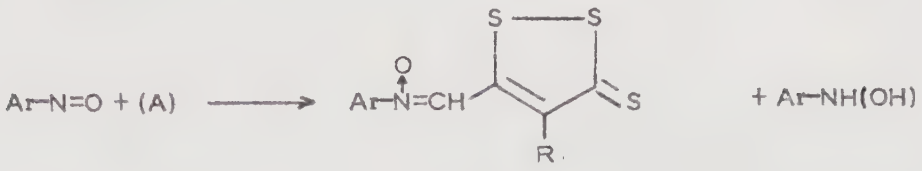
Le composé (A) pourrait alors se transformer de deux manières.

1°) Soit en se déshydratant en anile (B) :



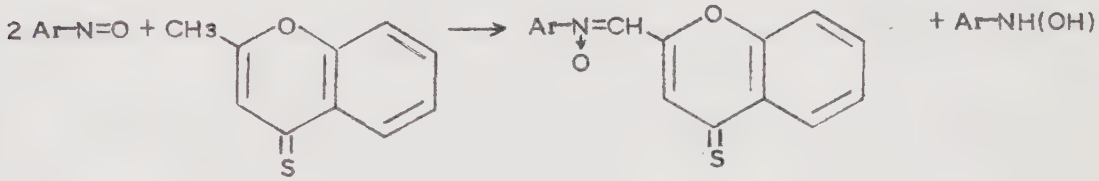
(B)

2°) Soit en s'oxydant en nitrone (C) sous l'action de la nitrosodiméthylaniline non condensée :



(C)

Ce mécanisme a été proposé par A.SCHONBERG et ses collaborateurs (30) (29) pour des condensations analogues. L'obtention d'une nitrone a été observée dans la réaction de la *p*-nitrosodiméthylaniline sur la méthyl-2 thio-4 chromone (31), mais dans ce cas la formation d'une anile n'a pas été signalée :



L'étude de la réaction de la *p*-nitroso N,N-diméthylaniline sur les composés possédant un groupe méthyle ou méthylène activé a fait l'objet de nombreux travaux. Dans les premières recherches relatées dans la littérature les auteurs pensaient obtenir des aniles et ils ont essayé de justifier leurs analyses peu satisfaisantes par certains artifices (eau de cristallisation etc...). Certains résultats, tels que la condensation de la *p*-nitrosodiméthylaniline sur la méthyl-9 acridine (24, 16, 8, 23) ont été longtemps controversés. De l'accumulation des résultats on peut tirer actuellement les conclusions suivantes : la nitrone parait toujours présente dans les produits de la réaction mais l'anile n'est pas toujours mentionnée. La nitrone moins soluble est plus facilement isolée que l'anile, celle-ci s'obtient difficilement à l'état pur à partir des eaux-mères de cristallisation des nitrones. L'anile est plus facilement obtenue par la réaction univoque d'un aldéhyde ou d'une cétone sur une amine primaire. La préparation de l'anile à partir de la nitrone correspondante semble avoir été peu étudiée, exception faite d'un travail effectué par Th.D. PERRINE et L.J. SARGENT qui ont réduit en anile la nitrone formée dans la condensation de la *p*-nitroso N,N-diméthylaniline sur la méthyl-9 acridine. Ces auteurs ont utilisé comme agent réducteur une solution saturée d'anhydride sulfureux dans le tétrahydrofuranne.

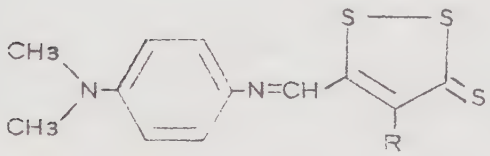
Les mêmes remarques s'appliquent à notre travail. Nous avons pu purifier les nitrones par épuisement du produit de réaction au moyen de solvants : les nitrones se dissolvent peu dans les solvants usuels mais les aniles correspondantes sont notablement plus solubles. Ce lavage suffit parfois pour la préparation d'une nitrone de pureté satisfaisante. Si la nitrone est suffisamment soluble à chaud, nous la purifions par cristallisation.

Il n'est pas aisé de purifier efficacement les aniles par cristallisation fractionnée en raison de la moindre solubilité des nitrones. De même la chromatographie sur alumine n'a pas donné satisfaction, la combustion des aniles ainsi obtenues laissant un léger résidu minéral. La nitrone correspondant à la méthyl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3 étant suffisamment soluble dans le tétrahydrofuranne, nous avons tenté de lui appliquer la méthode de réduction décrite par PERRINE et SARGENT (23), mais nous n'avons pas pu obtenir de quantités appréciables d'aniles. Après plusieurs essais le meilleur procédé de purification des aniles nous a paru être la distillation ou la sublimation sous pression réduite (0,05 mm de Hg). Dans ces conditions les nitrones se décomposent sous l'action de la chaleur : elles perdent un atome d'oxygène en donnant l'anile correspondante.

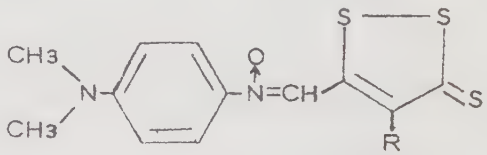
Si on désire obtenir seulement l'anile il suffit donc de procéder à la distillation sous vide du mélange d'anile et de nitrone formé par la condensation du composé nitrosé sur la dithiolethione.

Nous avons groupé dans le tableau ci-dessous les aniles et les nitrones préparées, de formules générales :

Aniles :



Nitrones :



Nature de R	Aniles F =	Nitrones F =
Hydrogène	215°	238°
Méthyl	208°	213°
Ethyl	174°	201°
Propyl	122°	173°
Phényl	199°	213°

Enfin la propriété que possèdent les nitrones dithioliques de se décomposer en aniles a été mise en évidence pour d'autres nitrones de structures très différentes : le N-oxyde de la N-fluorénylidène N',N'-diméthyl *p*-phénylènediamine (5) et le N-oxyde de la (diméthylamino-4 phényl) imino-2 diphényl-1,2 éthanone (29).

PARTIE EXPERIMENTALE

A - MODE OPERATOIRE GENERAL.

Les dithiolethiones utilisées ont été préparées par les méthodes déjà décrites (18, 34)

Nous avons d'abord cherché à déterminer les meilleures conditions expérimentales pour condenser la *p*-nitroso N,N-diméthylaniline sur les méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3.

A des températures inférieures à 0°C la condensation ne se produit pas. On récupère intégralement la dithiolethione et le composé nitrosé. A des températures supérieures à 60°C il se forme des quantités importantes de produits goudronneux. Finalement une température de réaction voisine de 20°C semble la plus favorable.

Dans 60 cm^3 d'éthanol on dissout 0,01 mol.g de dithiolethione, de 0,01 à 0,02 mol.g de *p*-nitroso N,N-diméthylaniline (35) et on ajoute quelques gouttes de pipéridine. (Dans le cas de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 moins soluble et qui aurait tendance à précipiter on peut utiliser une quantité de solvant légèrement supérieure). Le mélange est alors abandonné pendant 48 heures environ à la température ambiante. Le précipité obtenu, mélange d'anile et de nitrone, est essoré et lavé à l'eau distillée chaude pour éliminer la *p*-nitrosodiméthylaniline résiduelle. S'il reste de la dithiolethione non condensée on peut l'éliminer en lavant le produit de la réaction avec une petite quantité d'éthanol chaud. La quantité d'anile dissoute dans ces conditions est assez faible en général.

Le mélange d'anile et de nitrone est alors séché en étuve puis extrait par les solvants dans lesquels l'anile est plus soluble que la nitrone. Après évaporation des solvants d'extraction l'anile est purifiée par distillation sous 0,05 mm de Hg. Si on ne cherche pas à préparer la nitrone, on ne procède pas à l'extraction précédente, la nitrone donnant de l'anile au cours de la distillation.

Le résidu d'extraction est constitué parfois de nitrone à peu près pure comme le montre l'analyse élémentaire. Dans d'autres cas, où la nitrone avait une solubilité suffisante, elle a été recristallisée.

B - ETUDE QUANTITATIVE PORTANT SUR TROIS DITHIOLETHIONES.

Nous étudions ici l'influence des proportions relatives des deux réactifs. Nous avons limité cette étude quantitative à la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3, la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 et la propyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Nous avons déterminé approximativement le pourcentage d'anile et de nitrone formées en faisant réagir sur 0,005 mol.g de dithiolethione successivement : 0,005 - 0,0075 puis 0,01 mol.g de *p*-nitrosodiméthylaniline. Les valeurs exactes des quantités d'anile et de nitrone formées sont difficilement accessibles. Nous avons recueilli un premier renseignement en procédant à l'analyse des mélanges obtenus. Les écarts entre les teneurs calculées en carbone sur l'anile et la nitrone sont de l'ordre de 2,7 %. Une erreur de $\pm$ 0,20 sur les analyses entraîne une incertitude de 7 % sur la proportion d'anile et de nitrone. A ces écarts peuvent s'ajouter des erreurs dues à l'hétérogénéité du mélange analysé, Nous avons d'autre part procédé à l'extraction de l'anile du mélange d'anile et de nitrone mais il ne nous a pas été possible de dissoudre sélectivement l'anile : on dissout toujours en même temps une certaine quantité de nitrone et les chiffres trouvés seront généralement inférieurs à ceux fournis par l'analyse.

On fait réagir 0,005 mol.g (A), 0,0075 mol.g (B) puis 0,01 mol.g (C) de *p*-nitroso N,N-diméthylaniline sur 0,005 mol.g de dithiolethione dans les conditions expérimentales précisées plus haut.

Après lavage et séchage du mélange d'anile et de nitrone on prélève pour chacun des cas étudiés un échantillon pour analyse. Le résidu est alors extrait par un mélange contenant deux parties d'éthanol pour une partie de benzène jusqu'à obtention de la nitrone pure

Dans le cas de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 les rendements sont plus faibles et le mélange d'anile et de nitrone obtenu n'a pas une pureté suffisante pour que les données de l'analyse puissent être d'un grand secours. Dans ce cas nous avons seulement procédé à l'extraction de l'anile par le benzène chaud.

Nous avons consigné les résultats dans les tableaux ci-dessous.

Ca % teneur en carbone calculée pour l'anile

Cn % teneur en carbone calculée pour la nitrone

C % teneur en carbone trouvée pour le mélange

P poids total du mélange d'anile et de nitrone

Pa poids de l'anile $= P \frac{C - C_n}{C_a - C_n}$

Pn poids de nitrone déterminé d'après l'analyse élémentaire

P'n poids de nitrone déterminé par extraction.

Anile et nitrone de la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3.

Ca % = 53,02 Cn % = 50,29		(A)	(B)	(C)
	C %	50,96	50,67	50,49
	P	597 mg	972	983
Par analyse élémentaire	Pa	146 (Rdt = 10 %)	135 (Rdt = 9,2 %)	72 (Rdt = 4,9 %)
	Pn	451 (Rdt = 29,1 %)	837 (Rdt = 54 %)	911 (Rdt = 58,7 %)
Par extraction	P'n	447	857	908

Anile et nitrone de la méthyl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3.

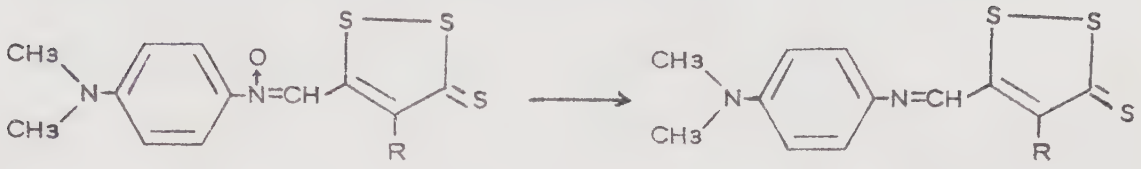
Ca % = 55,85 Cn % = 53,22		(A)	(B)	(C)
	C %	53,90	53,90	53,96
	P	880 mg	1145	1255
Par analyse élémentaire	Pa	227 (Rdt = 14 %)	296 (Rdt = 18,4 %)	67 (Rdt = 4,2 %)
	Pn	663 (Rdt = 38,6 %)	849 (Rdt = 50,2 %)	1188 (Rdt = 70,3 %)
Par extraction	P'n	520	720	860

Anile et nitrone de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

		(A)	(B)	(C)
	P	252 mg	220	297
Par extraction	P'n	80 (Rdt = 5,4 %)	86 (Rdt = 5,8 %)	110 (Rdt = 7,5 %)

Aniles obtenues à partir de nitrones pures.

La transformation envisagée est la suivante :



Nous n'avons pu déterminer sous quelle forme l'oxygène est libéré.

Nature de R	H	CH_3	$n\text{-}C_3H_7$
Poids de la nitrone décomposée	300 mg	719	465
Poids de l'anile obtenue	120	470	326
Rendement	42,5 %	69 %	73,6 %

C - ANILES ET NITRONES DITHIOLIQUES OBTENUES.

Dérivés de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Nitrone - La nitrone peut être isolée en épuisant l'anile du mélange d'anile et de nitrone au moyen de benzène ou d'acétone. On obtient des cristaux noirs fondant à 238°.

Analyse : $C_{12}H_{12}S_3N_2O$: Calc. % : C 48,61 H 4,08
Tr. : 48,58 4,16
48,38 4,07.

Anile - L'anile est obtenue par sublimation de la nitrone entre 225 et 240° sous 0,05 mm. Sa solubilité dans l'éthanol étant faible on la cristallise dans le benzène. Les cristaux obtenus fondent à 215°.

Analyse : $C_{12}H_{12}S_3N_2$: Calc. % : C 51,39 H 4,31
Tr. : 51,17 4,05
50,90 4,26.

Dérivés de la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3.

Nitrone - La nitrone est purifiée en extrayant l'anile par le benzène chaud. Le résidu de cette extraction est cristallisé dans le xylène. On obtient ainsi des cristaux vert foncé fondant à 213°.

Analyse : $C_{13}H_{14}S_3N_2O$	: Calc. %	: C	50,29	H	4,54
	Tr.	:	50,67		4,71
			50,65		4,87.

Anile - L'anile a été obtenue par sublimation, entre 200 et 215°, du mélange d'anile et de nitrone. La solubilité des cristaux obtenus est très faible dans l'éthanol, faible encore dans le mélange d'éthanol et de benzène. Après divers essais le résidu est repris par le benzène chaud et donne des cristaux fondant à 208°.

Analyse : $C_{13}H_{14}S_3N_2$	: Calc. %	: C	53,02	H	4,79
	Tr.	:	52,81		4,70
			52,61		4,68.

Dérivés de l'éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Nitrone - En dissolvant l'anile par de l'éthanol chaud on obtient la nitrone avec une pureté satisfaisante. Les cristaux obtenus fondent à 201°.

Analyse : $C_{14}H_{16}S_3N_2O$	: Calc. %	: C	51,82	H	4,97
	Tr.	:	51,90		4,96
			51,95		4,99.

Anile - On a obtenu l'anile par sublimation du mélange d'anile et de nitrone entre 180 et 210° sous 0,05 mm. L'anile peu soluble dans l'éthanol est cristallisée dans un mélange d'éthanol et de benzène. On obtient des cristaux fondant à 174°.

Analyse : $C_{14}H_{16}S_3N_2$	: Calc. %	: C	54,50	H	5,23
	Tr.	:	54,37		5,31
			54,37		5,34.

Dérivés de la méthyl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3.

Nitrone - L'anile est éliminée en traitant le produit de la réaction par un mélange à parties égales d'éthanol et de benzène. La nitrone cristallisée dans le benzène donne des cristaux fondant à 173°.

Analyse : $C_{15}H_{18}S_3N_2O$	: Calc. %	: C	53,22	H	5,36	
	Tr.	:	53,45		5,32	
			53,54		5,29.	

Essai de réduction de la nitrone.

On dissout 0,1 g de nitrone dans 25 cm³ de tétrahydrofuranne. On ajoute à cette solution 25 cm³ de tétrahydrofuranne saturé d'anhydride sulfureux. On abandonne 15 h à température ambiante. Après traitement par une solution de carbonate de sodium 2,5 N et repos de quelques heures le précipité est filtré et séché. Les cristaux obtenus avant recristallisation fondent au dessus de 160° ; l'anile, si toutefois il s'en forme, ne peut donc être en quantité importante.

Anile - Par sublimation entre 160° et 190° du mélange brut d'anile et de nitrone on obtient l'anile. On cristallise l'anile dans une solution alcoolique à laquelle on ajoute quelques gouttes de benzène. Les cristaux obtenus fondent à 122°.

Analyse : $C_{15}H_{18}S_3N_2$	: Calc. %	: C	55,85	H	5,62	
	Tr.	:	55,64		5,52	
			55,68		5,46.	

Dérivés de la méthyl-5 phényl-4 dithiole-1,2 thione-3.

Nitrone - A partir de 1 g de dithiolethione et de 0,7 g de p-nitrosodiméthylaniline on a obtenu 1,1 g du mélange d'anile et de nitrone. L'anile est éliminée par lavage au benzène jusqu'à point de fusion constant du résidu. En prolongeant le lavage on finirait par dissoudre complètement la nitrone. Celle-ci peut être cristallisée dans le benzène ou le xylène et donne des cristaux fondant à 213°.

Analyse : $C_{18}H_{16}S_3N_2O$	: Calc. %	: C	58,03	H	4,33	N	7,52	S	25,82
	Tr.	:	57,81		4,37		7,50		25,82
			57,75		4,13		7,78		25,73.

Anile - Par sublimation du mélange d'anile et de nitrone entre 210 et 230° on obtient l'anile. Assez soluble dans le benzène l'anile est cristallisée dans l'éthanol et donne des cristaux fondant à 199°.

Analyse : $C_{18}H_{16}S_3N_2$	: Calc. %	: C	60,63	H	4,52
	Tr.	:	60,68		4,46
			60,58		4,29.

D - AUTRES EXEMPLES DE LA TRANSFORMATION DE NITRONES EN ANILES.

N-Fluorénylidène N',N'-diméthyl *p*-phénylènediamine.

Le N-oxyde correspondant est préparé de la manière suivante : à 1,5 g de *p*-nitroso N,N-diméthylaniline et 1,5 g de fluorène dissous dans 150 cm^3 d'alcool éthylique absolu on ajoute une solution alcoolique d'éthylate de sodium (0,3 g de sodium et 50 cm^3 d'alcool). Après ébullition de 4 h sous reflux, la solution alcoolique étendue de deux fois son volume d'eau est extraite à l'éther. Après distillation de l'éther le résidu solide est trituré dans l'acétone puis essoré et lavé par quelques cm^3 d'acétone. Les cristaux de nitrone fondent à 220°.

Par sublimation sous vide la nitrone est décomposée en N-fluorénylidène N',N'-diméthyl *p*-phénylènediamine fondant à 100-102°. Ce dernier corps a déjà été obtenu par BERGMANN (5) en condensant la *p*-amino N,N-diméthylaniline sur la fluorénone.

(Diméthylamino-4 phényl) imino-2 diphényl-1,2 éthanone.

On chauffe sous reflux au bain-marie, pendant 3 h, 1,5 g de *p*-nitroso N,N-diméthylaniline, 2 g de diphényl-1,2 éthanone et quelques gouttes de pipéridine en solution dans 30 cm^3 d'alcool éthylique absolu. Le refroidissement énergique de la solution permet d'isoler un solide rouge que l'on redissout dans le toluène. Dans la solution toluénique on isole en premier lieu la nitrone puis l'anile après dilution par de l'éther de pétrole.

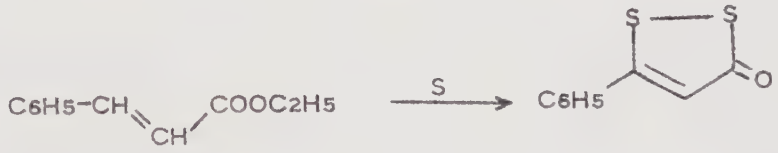
La nitrone se présente sous forme de cristaux orangés fondant à 167-168°.

L'anile cristallisée plusieurs fois dans l'alcool méthylique fond à 137-138° (29) et est identique à l'échantillon obtenu par décomposition thermique de la nitrone.

CHAPITRE III

SYNTHESE D'ESTERS (ARYL-5 DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3) MALONIQUES ET ACETIQUES.

E. BAUMANN et E. FROMM (4) ont montré que l'action du soufre vers 250° sur le cinnamate d'éthyle conduit à la phényl-5 dithiole-1,2 one-3 :



En partant d'esters (aryl-3 allylidène) acétiques, nous avons essayé d'obtenir des styryl-5 dithiole-1,2 ones-3 par cette méthode afin de reproduire, après action ultérieure du pentasulfure de phosphore, certaines des styryl-5 dithiole-1,2 thiones-3 décrites dans le chapitre I.

Nous n'avons pas obtenu le résultat cherché mais avons été conduit à étudier la sulfuration des esters (aryl-3 allylidène) maloniques dont la préparation est analogue à celle des esters (aryl-3 allylidène) acétiques.

Nous avons ainsi obtenu une nouvelle catégorie de composés dithioliques : des esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques.

ESTERS (ARYL-3 ALLYLIDENE) MALONIQUES.

La préparation des esters méthyliques ou éthyliques par condensation des malonates de méthyle ou d'éthyle sur les aryl-3 propène-2 als nécessite une ou deux distillations terminales accompagnées de décomposition partielle des esters. Nous avons obtenu de meilleurs résultats en estérifiant les acides (aryl-3 allylidène) maloniques, ce qui nous a permis d'isoler avec des rendements convenables une série d'(aryl-3 allylidène) malonates non décrits dans la littérature.

Le tableau I rassemble les esters nouveaux obtenus :

TABLEAU I

Esters	F =	Rdt
(o -Méthoxyphényl-3 allylidène) malonate de méthyle	92°	65 %
(o -Méthoxyphényl-3 allylidène) malonate d'éthyle	44°	53 %
(p -Méthoxyphényl-3 allylidène) malonate de méthyle	88°	84 %
(p -Méthoxyphényl-3 allylidène) malonate d'éthyle	88°	64 %
[(Diméthoxy-3,4) phényl-3 allylidène] malonate de méthyle	109°	88 %
[(Diméthoxy-3,4) phényl-3 allylidène] malonate d'éthyle	76°	64 %
(Furyl-2':3 allylidène) malonate de méthyle	91°	83,7 %
(Furyl-2':3 allylidène) malonate d'éthyle	20° environ	50,4 %
(Thiényl-2':3 allylidène) malonate de méthyle	68°	82,9 %
(Thiényl-2':3 allylidène) malonate d'éthyle	53°	66,7 %

Le (furyl-2': 3 allylidène) malonate d'éthyle était déjà connu mais décrit comme un liquide.

L'acide (thiényl-2':3 allylidène) malonique ne semble pas avoir été isolé jusqu'à présent. Il se présente sous la forme de cristaux rouge-orangé fondant à 210°.

Nous n'avons pu condenser directement l'acide malonique sur le méthyl-2 phényl-3 propène-2 al. C'est pourquoi nous avons préparé le (méthyl-2 phényl-3 allylidène) malonate d'éthyle à la fois par condensation du méthyl-2 phényl-3 propène-2 al sur le malonate d'éthyle et par condensation de l'aldéhyde benzoïque sur le propylidène malonate d'éthyle. De même le (méthyl-2 phényl-3 allylidène) malonate de méthyle a été préparé par condensation du méthyl-2 phényl-3 propène-2 al sur le malonate de méthyle.

SULFURATION DES ESTERS MALONIQUES.

Les (aryl-3 allylidène) malonates non ramifiés conduisent aux (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonates (A).

(A)

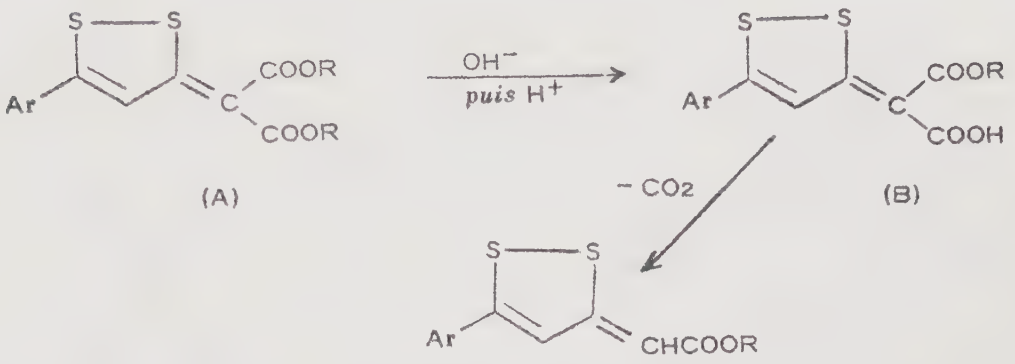
Les composés de formule (A) sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

(Aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonates d'alcoyle (A).

Nature de Ar	Nature de R	F =	Rdt
Phényl	méthyl	148,5°	18 %
Phényl	éthyl	90°	26 %
o-Méthoxyphényl	méthyl	149°	17,5 %
o-Méthoxyphényl	éthyl	105°	11,6 %
p-Méthoxyphényl	méthyl	138°	22 %
p-Méthoxyphényl	éthyl	99°	23,2 %
Diméthoxy-3,4 phényl	méthyl	157°	9,6 %
Diméthoxy-3,4 phényl	éthyl	131°	16,8 %
(Furyl-2)	méthyl	145°	3,5 %
(Furyl-2)	éthyl	85°	8,8 %
(Thiényl-2)	méthyl	154°	19,6 %
(Thiényl-2)	éthyl	84°	16,4 %

La saponification des esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques, par la soude hydroalcoolique conduit aux monoesters (B) qui se décarboxylent plus ou moins aisément par chauffage en esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétiques (C) :



Dans certains cas seuls les esters (C) ont été isolés après saponification. Dans d'autres cas un mélange des esters (B) et (C) est obtenu.

Voici les produits de la saponification :

(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle F = 144°

(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle F = 98°

(*o*-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate de méthyle F = 116°

(*p*-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle F = 114°

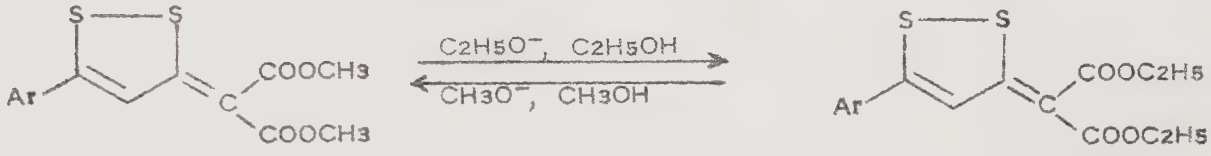
(Furyl-2' :5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle F = 141°

(Furyl-2' :5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle F = 96°

(Thiényl-2' :5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle F = 157°

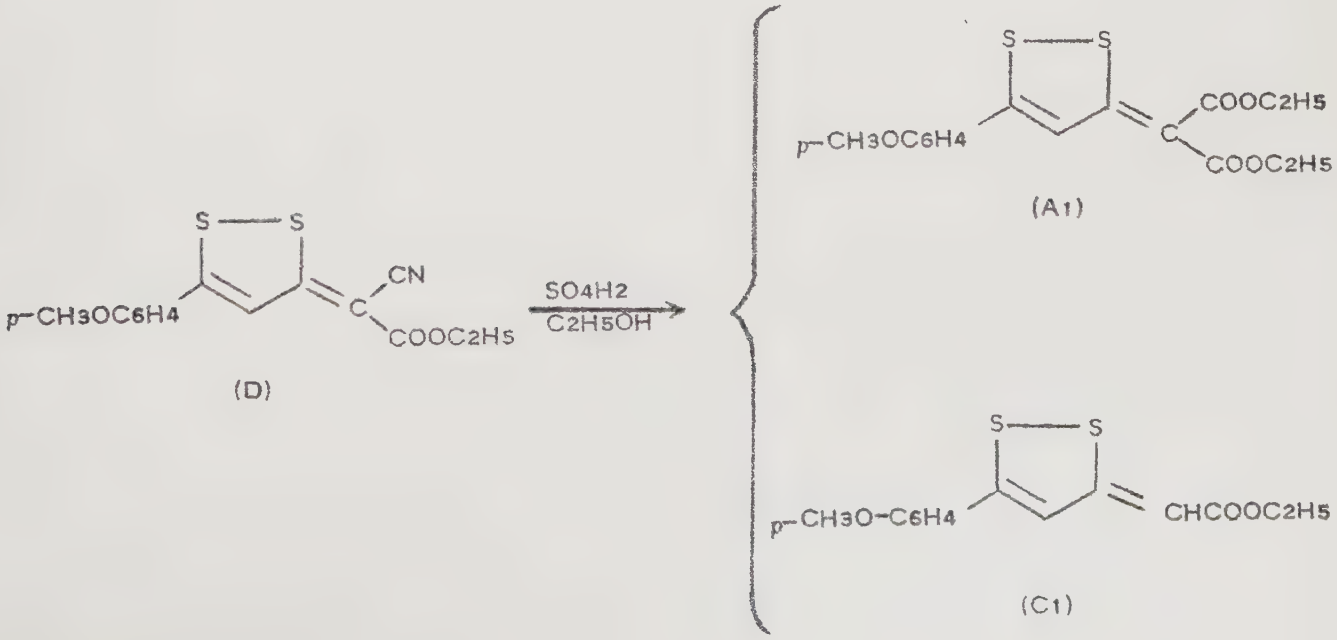
(Thiényl-2' :5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle F = 90°5

En utilisant comme solvant l'éthanol absolu en gros excès et comme agent alcalin l'éthylate de sodium nous avons aisément obtenu la transestérification des (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonates de méthyle : on obtient avec des rendements de l'ordre de 50 % les (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonates d'éthyle correspondants. La transestérification inverse s'obtient aussi commodément : on peut préparer les (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonates de méthyle en utilisant comme solvant le méthanol absolu et comme base le méthylate de sodium.

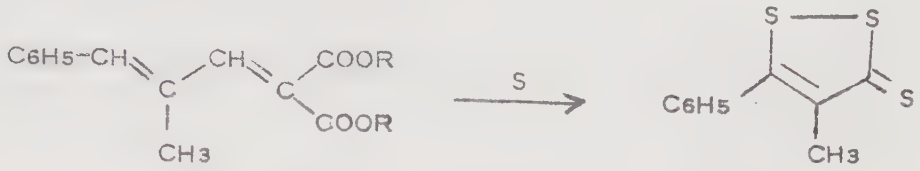


Nous avons étudié cet échange de radicaux alcooliques sur les esters méthyliques et éthyliques de l'acide (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique et de l'acide (*p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique.

La structure des esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques et (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)acétiques a été confirmée par l'alcoolyse du (*p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) cyanacétate d'éthyle (D). Y. MOLLIER (22) a isolé à coté de (*p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle (C_1) une faible quantité de (*p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle (A_1) :



Enfin nous avons étudié la sulfuration du (méthyl-2 phényl-3 allylidène) malonate de méthyle et du (méthyl-2 phényl-3 allylidène) malonate d'éthyle. Cette réaction s'accompagne de la coupure du groupe malonique et conduit avec de faibles rendements (1,5 à 4 %) à la méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (37) (19) :



Cette réaction assez curieuse à priori pourrait s'expliquer par des effets stériques. L'édification de la molécule de (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate provoquerait une répulsion assez forte entre le substituant en position 2 et le groupement malonique. Ceci favoriserait l'élimination du groupement malonique par la coupure de la liaison C=C.

* *

*

PARTIE EXPERIMENTALE

A - PREPARATION DES ARYL-3 PROPENE-2 ALS.

La réaction d'aldéhydes aromatiques sur l'acétaldéhyde en milieu alcalin fournit les aldéhydes α-éthyléniques :

$$Ar{-}CHO + CH_3CHO \longrightarrow Ar{-}CH{=}CH{-}CHO + H_2O$$

Avec parfois de légères modifications, nous avons suivi le mode opératoire indiqué par BOHRINGER et SOHNE (6).

Dans un ballon, on dissout une mol.g d'aldéhyde aromatique et une mol.g d'acétaldéhyde dans 200 cm^3 d'alcool à 95 %. On refroidit par un mélange de glace et de sel. A la mixture précédente brassée énergiquement on ajoute 360 cm^3 d'une solution aqueuse de soude à 28 %. On commence l'addition goutte à goutte et on la règle de telle sorte que la température du mélange se maintienne au dessous de 10°. L'addition dure environ 15 minutes et l'on poursuit ensuite l'agitation pendant 30 minutes. Le mélange est dilué par un litre d'eau, puis extrait à l'éther. La couche éthérée est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, puis séchée. On chasse l'éther et le résidu est distillé sous 13 mm. Dans les premières fractions on recueille l'aldéhyde aromatique non condensé et, dans les fractions suivantes, l'arylpropénal cherché.

(o-Méthoxyphényl)-3 propène-2 al.

L'aldéhyde salicylique a été méthylé au moyen du sulfate de méthyle selon la méthode décrite dans Organic Syntheses pour la méthylation de la vanilline (7). Le méthoxy-2 benzaldéhyde bout à 113-114° sous 13 mm (2).

L'(o-méthoxyphényl)-3 propène-2 al est alors préparé à partir de 44 g de méthoxy-2 benzaldéhyde et de 30 g d'acétaldéhyde en solution dans 100 cm^3 d'alcool à 95°. Les produits de la réaction sont distillés sous 13 mm. On recueille d'abord une partie de l'aldéhyde non condensé, et ensuite 30 g d'(o-méthoxyphényl)-3 propène-2 al. $Eb_{13} = 163\text{-}165°$.

Rdt = 57,2 %.

(p-Méthoxyphényl)-3 propène-2 al.

136 g d'aldéhyde anisique et 44 g d'acétaldéhyde fournissent 38 g de p-méthoxyphényl-3 propène-2 al distillant entre 170 et 175° sous 13 mm (28).

Rdt = 23,5 %.

(Diméthoxy-3,4 phényl)-3 propène-2 al.

Par méthylation (7) 76 g de vanilline fournissent 66 g de diméthoxy-3,4 benzaldéhyde cristallisé. Rdt = 80 %.

Après condensation sur l'acétaldéhyde, la distillation du produit obtenu, sous 13 mm, donne deux fractions, une première pesant 15 g recueillie entre 170 et 175° et une seconde recueillie entre 180 et 190° pesant 10 g. Par cristallisation dans le méthanol, chaque fraction a donné 5 g de cristaux jaune pâle, fondant à 81°.

Rdt = 13 %.

Furyl-2':3 propène-2 al.

On condense 96 g de furfural sur 44 g d'acétaldéhyde dans 200 cm^3 d'éthanol. A la fin de la condensation le produit de la réaction se prend en masse. On ajoute alors 100 cm^3 d'éthanol pour rendre la masse plus fluide et l'on agite encore 15 minutes.

On recueille 53 g de produit entre 105 et 110° sous 13 mm.

Rdt = 43 %.

Les modifications apportées par IVANOFF (15) ou RALLINGS et SMITH (25) permettent d'améliorer le rendement en furyl-2':3 propène-2 al.

IVANOFF opère de la façon suivante : il mélange 1 mol.g de furfural, 2 mol.g d'acétaldéhyde et 30 g de soude à 20 % . Le mélange est agité énergiquement pendant 5 heures et on y ajoute en plusieurs fois environ 1 kg de glace pilée. Après acidification par l'acide acétique le furyl-2':3 propène-2 al est extrait à l'éther. Le rendement compté à partir du furfural est de 60 à 70 %.

RALLINGS et SMITH reprennent un mode opératoire décrit par ROHMER (27) en le modifiant légèrement. Ces auteurs mélangent 34 cm^3 de furfural, 100 cm^3 d'acétaldéhyde, 2 litres d'eau et 10 g de soude . Le mélange agité énergiquement est porté 5 mn à 40° puis refroidi à 25° . Le furyl-2':3 propène-2 al est extrait au chloroforme. Le rendement est de 60 à 70 %.

Thiényl-2':3 propène-2 al.

A partir de 122 g d'aldéhyde thénoïque fraîchement distillé et de 44 g d'acétaldéhyde on a obtenu 39 g de l'aldéhyde cherché. $Eb_{4-5} = 140°$. On a recueilli en tête de distillation 35 g d'aldéhyde thénoïque non condensé. $Eb_{4-5} = 96-100°$. Les 39 g précédents sont rectifiés. On recueille à 95° sous 1 mm de Hg, 31 g de thiényl-2':3 propène-2 al pur.

Rdt = 28,3 %.

Méthyl-2 phényl-3 propène-2 al.

L'aldéhyde benzoïque est condensé sur l'aldéhyde propionique en milieu alcalin. Dans une première préparation nous avons suivi les indications de V. MILLER et KINKELIN (21). On mélange 100 g d'aldéhyde benzoïque, 58 g d'aldéhyde propionique, un litre d'alcool, quatre litres d'eau et 70 g de soude à 10 %. On agite le mélange pendant 20 heures à température ambiante. La solution hydroalcoolique est acidifiée par l'acide acétique et extraite à l'éther. La distillation permet d'isoler 40 g d'aldéhyde bouillant à 123-125° sous 13 mm. SCHOLTZ (28) indique 131-132° sous 16 mm. Le rendement est de 29 %.

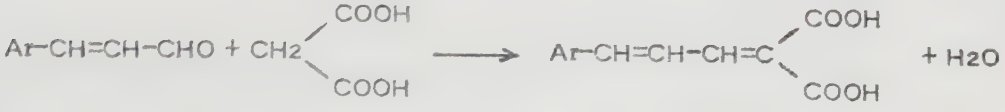
On obtient à peu près le même rendement (30 %) en utilisant la méthode précédemment décrite à propos des aryl-3 propène-2 als.

B - ACIDES ET ESTERS (ARYL-3 ALLYLIDENE) MALONIQUES.

Les esters maloniques peuvent être préparés en condensant les aldéhydes α-éthyléniques sur le malonate de méthyle ou le malonate d'éthyle :

Nous avons utilisé cette méthode dans le cas de l'aldéhyde cinnamique, du méthyl-2 phényl-3 propène-2 al et du furyl-2':3 propène-2 al.

Dans les autres cas étudiés nous avons d'abord préparé l'acide selon la méthode de DOEBNER-KNOEVENAGEL.



Donc, par suite d'une décarboxylation partielle, a côté du diacide, on obtient une certaine quantité d'acide aryl-5 pentadiène-2,4 oïque. En traitant le mélange d'acides obtenu par le benzène bouillant on dissout sélectivement le monoacide. En choisissant judicieusement les conditions expérimentales on peut obtenir le diacide avec un bon rendement.

L'estérification des acides maloniques par les alcools méthylique et éthylique est ensuite conduite de façon classique. Au bout de une ou deux cristallisations les esters sont obtenus avec une pureté satisfaisante.

La condensation directe de l'acide malonique sur le méthyl-2 phényl-3 propène-2 al paraissant difficilement réalisable, les esters correspondants ont été préparés par condensation du malonate d'éthyle ou de méthyle sur cet aldéhyde. L'aldéhyde α-substitué possédant le même squelette carboné que la dithiolethione correspondante et les rendements de ces sulfurations étant relativement faibles, l'hypothèse selon laquelle la dithiolethione proviendrait de traces d'aldéhyde accompagnant l'ester ne pouvait être écartée à priori. Un échantillon de (méthyl-2 phényl-3 allylidène) malonate d'éthyle a donc été préparé par une méthode différente : condensation de l'aldéhyde benzoïque sur le propylidène malonate d'éthyle.

Acide (phényl-3 allylidène) malonique.

L'étude quantitative de la condensation de l'acide malonique sur l'aldéhyde cinnamique a été entreprise par divers auteurs (17,3) : l'allongement de la durée de chauffage de la masse réactionnelle augmente le rendement en monoacide. Au bout de 18 h de chauffage KURIEN et ses collaborateurs signalent obtenir uniquement l'acide (aryl-3 allylidène) acétique.

Nous avons utilisé un temps de réaction de 30 à 40 minutes.

A partir de 1/4 de mol.g d'aldéhyde cinnamique soit 33 g, et un peu plus de 1/4 de mol.g d'acide malonique soit 30 g en solution dans 150 cm^3 de pyridine additionnée de quelques gouttes de pipéridine on précipite 38 g d'acides. Après traitement par 150 cm^3 de benzène à l'ébullition on obtient 36 g d'acide (phényl-3 allylidène) malonique.

Rdt = 66 %.

L'acide cristallisé dans l'alcool absolu fond à 212° (32, 17, 20, 3)

Analyse : $C_{12}H_{10}O_4$	: Calc. %	: C	66,04	H 4,61
	Tr.	:	65,72	4,54.

Ester méthylique. 18 g d'acide sont estérifiés par un excès de CH_3OH et 3 cm^3 de SO_4H_2 concentré. L'ébullition sous reflux dure environ 5 heures. On dilue, après refroidissement, par 2 volumes d'eau environ et extrait à l'éther. La solution éthérée est traitée par une solution saturée de carbonate de sodium, puis lavée à l'eau jusqu'à neutralité. La solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium, on chasse alors l'éther et on obtient 15 g de diester. Après dissolution dans le minimum d'éthanol on obtient 13 g de cristaux.

F = 67°.

Analyse : $C_{14}H_{14}O_4$	: Calc. %	: C	68,28	H 5,73
	Tr.	:	68,35	5,50.

Ester éthylique. Le (phényl-3 allylidène) malonate d'éthyle est préparé selon Organic Syntheses (1). A partir de 132 g d'aldéhyde cinnamique et 160 g de malonate d'éthyle on obtient 166 g d'ester.

Eb_2 = 190°. Rdt = 60,6 %.

La littérature donne comme point de fusion 36° (33).

Analyse : $C_{16}H_{18}O_4$	: Calc. %	: C	70,05	H 6,61
	Tr.	:	69,67	6,84.

Acide (*o*-méthoxyphényl-3 allylidène) malonique.

A partir de 30 g d' *o*-méthoxyphényl-3 propène-2 al et de 36 g d'acide malonique on isole 45 g d'acide (*o*-méthoxyphényl-3 allylidène) malonique. L'acide est cristallisé dans l'éthanol absolu et fond à 201-201,5° en se décomposant (11) . Le rendement est quantitatif.

Analyse : $C_{13}H_{12}O_5$	: Calc. %	: C	62,89	H 4,87
	Tr.	:	62,93	4,76
			62,63	4,83.

Ester méthylique. 20 g d'acide sont estérifiés par 125 cm^3 de méthanol à l'ébullition pendant 9 heures. Au bout d'une nuit de repos l'ester a cristallisé. L'extraction à l'éther permet d'isoler 14,5 g d'ester sec que l'on cristallise dans l'éther de pétrole auquel on ajoute du benzène en quantité suffisante pour obtenir une dissolution complète à chaud. On obtient des cristaux jaunes fondant à 92°.

Analyse : $C_{15}H_{16}O_5$	: Calc. %	: C 65,20	H 5,83
	Tr.	: 65,24	5,75
		65,00	5,52.

Ester éthylique. 20 g d'acide (*o* -méthoxyphényl-3 allylidène) malonique sont estérifiés par de l'éthanol. On obtient 13 g d'ester que l'on cristallise dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène. Après refroidissement énergique on obtient des cristaux jaunes fondant à 44°.

Analyse : $C_{17}H_{20}O_5$	: Calc. %	: C 67,08	H 6,62
	Tr.	: 67,08	6,40
		67,22	6,41.

Acide (*p* -méthoxyphényl-3 allylidène) malonique.

31 g de *p* -méthoxyphényl-3 propène-2 al réagissent sur 25 g d'acide malonique. On obtient un précipité brun pesant 46 g. Traité par 150 cm^3 de benzène à l'ébullition on obtient 36 g de diacide. Cristallisé dans l'éthanol absolu l'acide (*p* -méthoxyphényl-3 allylidène) malonique fond à 203° en se décomposant (11).

Rdt = 76 %.

Ester méthylique. L'estérification de 16 g de diacide dans le méthanol pendant 7 heures donne 15 g d'ester malonique qui se réduisent à 14 g après cristallisation dans l'éthanol. Les cristaux obtenus fondent à 88° après une seconde cristallisation.

Analyse : $C_{15}H_{16}O_5$	: Calc. %	: C 65,20	H 5,83
	Tr.	: 65,24	5,78
			5,86.

Ester éthylique. L'estérification de 16 g d'acide (*p* -méthoxyphényl-3 allylidène) malonique par l'éthanol pendant 7 heures d'ébullition donne 12,5 g d'ester. Après cristallisation dans l'éthanol on obtient 12 g. Une nouvelle cristallisation dans l'éthanol fournit un échantillon pour l'analyse de cristaux jaunes fondant à 88°.

Analyse : $C_{17}H_{20}O_5$	: Calc. %	: C 67,08	H 6,62
	Tr.	: 67,18	6,41
		66,91	6,49.

Acide [(diméthoxy-3,4 phényl)-3 allylidène] malonique.

5 g de (diméthoxy-3,4 phényl)-3 propène-2 al réagissent avec 6-7 g d'acide malonique dans 50 cm^3 de pyridine. On chauffe 40 minutes au bain-marie. On obtient 5,5 g de produit cristallisé, réduits à 4 g après traitement par le benzène chaud. Les cristaux obtenus fondent à 213° en se décomposant.

Analyse : $C_{14}H_{14}O_6$	: Calc. %	: C 60,42	H 5,07
	Tr.	: 60,34	4,79
		60,09	5,05.

Ester méthylique. 3,5 g de diacide sont estérifiés par un excès de méthanol pendant 7 heures. On a obtenu 3,4 g de [(diméthoxy-3,4 phényl)-3 allylidène] malonate de méthyle fondant à 109°.

Analyse : $C_{16}H_{18}O_6$	: Calc. %	: C 62,73	H 5,92
	Tr.	: 62,86	5,80
		62,58	5,61.

Ester éthylique. 3,5 g d'acide [(diméthoxy-3,4 phényl)-3 allylidène] malonique sont estérifiés 7 heures par un excès d'éthanol et fournissent 2,7 g d'ester. Cet ester cristallisé dans l'alcool donne des cristaux jaunes fondant à 76°.

Analyse : $C_{18}H_{22}O_6$	: Calc. %	: C 64,65	H 6,63
	Tr.	: 64,79	6,64.

Acide (furyl-2':3 allylidène) malonique.

HOFMANN (13) signale avoir obtenu l'acide (furyl-2':3 allylidène) malonique par chauffage de 4 heures au bain-marie du furyl-2':3 propène-2 al avec l'acide malonique. Etant donné la grande réactivité du furyl-2':3 propène-2 al, ce temps semblait pouvoir être réduit, à des températures moyennes. Nous avons donc procédé à une étude systématique de cette réaction dans des conditions variables de durée et de température.

Dans 10 cm^3 de pyridine on dissout 2,5 g d'aldéhyde et 5 g d'acide malonique en chauffant au besoin légèrement. On porte ensuite à la température de l'expérience, en continuant le chauffage ou en refroidissant la solution, et on y ajoute 1 cm^3 de pipéridine. La condensation commence instantanément, marquée par une nette coloration rouge de la solution. On maintient celle-ci à la température désirée pendant un temps donné, puis on refroidit dans la glace et on acidifie rapidement par 20 cm^3 d'acide chlorhydrique dilué (50 % d'acide concentré, 50 % d'eau). Après repos de quelques heures et refroidissement énergique, on ajoute à la suspension 15 cm^3 d'eau distillée, on essore le précipité et on lave à deux reprises par 15 cm^3 d'eau distillée. (Ces lavages débarrassent le précipité, entre autre, du monoacide provenant d'une éventuelle décarboxylation : nous avons en effet constaté que l'acide furyl-2':5 pentadiène-2,4 oïque est relativement soluble dans l'eau). Le précipité est alors séché en étuve à 100° jusqu'à poids constant.

Les résultats sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

	30°	60°	80°	100-105°
5 mn	1485 mg 25 %	3040 71 %	3100 72 %	2245 53 %
10 mn	1990 47 %	3200 75 %	3100 72 %	2220 52 %
30 mn	2870 67 %	3300 77 %	3050 71 %	1945 45 %
1 h	2960 69 %	3420 80 %	3025 70 %	
2 h	3160 74 %			
3 h	3440 80 %			

La précision des mesures n'est pas très grande : les valeurs relevées donnent simplement une allure du phénomène et permettent de circonscrire approximativement l'espace de rendement maximum en fonction de la température et de la durée de réaction. Après examen des courbes d'égal rendement nous avons déterminé expérimentalement à titre de vérification, les rendements correspondant aux coordonnées (10 mn, 70°) et (6 h, 30°) : ils sont respectivement de 82 % et de 86,4 %. L'acide (furyl-2':3 allylidène) malonique fond à 190-195° en se décomposant.

Ester méthylique. 10 g de diacide sont estérifiés 8 heures par le méthanol en excès. On obtient 9,5 g d'ester. Après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole, où l'ester est assez peu soluble, on obtient des cristaux jaune orangé fondant à 91°.

Analyse : $C_{12}H_{12}O_5$	: Calc. %	: C	61,01	H 5,12
	Tr.	:	60,86	4,94
			60,67	5,03.

Ester éthylique. Le(furyl-2':3 allylidène) malonate d'éthyle a été préparé de deux façons : par condensation du malonate d'éthyle sur le furyl-2':3 propène-2 al et par estérification de l'acide (furyl-2':3 allylidène) malonique.

D'une part 17 g de furyl-2':3 propène-2 al et 20 g de malonate d'éthyle en solution dans 200 cm^3 de benzène additionné de quelques gouttes de pipéridine sont chauffés 2 h 1/2 au bain de paraffine. Au cours de la réaction on distille l'azéotrope eau-benzène. On recueille finalement 12 g d'ester.

Eb_{13} = 170-175° (27). Rdt = 32,6 %.

D'autre part 10 g d'acide (furyl-2':3 allylidène) malonique sont estérifiés 8 h par un excès d'éthanol. On recueille 6,4 g d'ester liquide. Cristallisé dans l'éther de pétrole il fond à 20° environ.

Acide (thiényl-2':3 allylidène) malonique.

La condensation de 30 g de thiényl-2':3 propène-2 al sur 35 g d'acide malonique donne 42 g d'acide brut. Après traitement par le benzène à l'ébullition il reste 40 g. L'acide obtenu, après dissolution dans le minimum d'éthanol, subit plusieurs cristallisations et donne des cristaux jaune orangé fondant à 210°. La fusion est accompagnée de décomposition.

Rdt = 82 %.

Analyse : $C_{10}H_8O_4S_1$	: Calc. %	: C	53,56	H 3,59
	Tr.	:	53,54	3,62
			53,73	3,58.

Ester méthylique. 15 g d'acide, estérifiés par le méthanol en excès, donnent au bout de 8 heures d'ébullition 14 g d'ester. Les cristaux jaunes obtenus cristallisés deux fois dans l'éthanol fondent à 68°.

Analyse : $C_{12}H_{12}O_4S_1$	: Calc. %	: C	57,12	H 4,79
	Tr.	:	57,17	4,77
			57,18	4,73.

Ester éthylique. L'estérification de 15 g d'acide (thiényl-2':3 allylidène) malonique en 8 heures d'ébullition par l'éthanol donne 12,5 g d'ester. Après deux cristallisations dans l'éthanol on a obtenu des cristaux jaunes fondant à 53°

Analyse : $C_{14}H_{16}O_4S_1$	: Calc. %	: C	59,97	H 5,75
	Tr.	:	59,91	5,69
			60,13	5,68.

Esters (méthyl-2 phényl-3 allylidène) maloniques.

Ester méthylique. Le malonate de méthyle est condensé sur le méthyl-2 phényl-3 propène-2 al avec un rendement de 20 %. L'ester (méthyl-2 phényl-3 allylidène) malonique bout à 180-185° sous 3-4 mm.

Analyse : $C_{18}H_{16}O_4$: Calc. % : C 69,21 H 6,19
Tr. : 68,81 6,19.

Ester éthylique. Le (méthyl-2 phényl-3 allylidène) malonate d'éthyle a été préparé par deux méthodes différentes :

a - Condensation du méthyl-2 phényl-3 propène-2 al sur le malonate d'éthyle.

b - Condensation de l'aldéhyde benzoïque sur le propylidène malonate d'éthyle.

Méthode a - A partir de 40 g de méthyl-2 phényl-3 propène-2 al on obtient 32 g de (méthyl-2 phényl-3 allylidène) malonate d'éthyle soit un rendement de 40 %.

Eb_2 = 175-180°.

Analyse : $C_{17}H_{20}O_4$: Calc. % : C 70,81 H 6,99
Tr. : 70,57 7,35.

Méthode b - La condensation de l'aldéhyde benzoïque sur le propylidène malonate d'éthyle a été faite par W.J. HORTON et ses collaborateurs (14). Ces auteurs utilisent l'hydroxyde de triméthylbenzylammonium comme agent de condensation : celle-ci est donc accompagnée d'une saponification simultanée et conduit à l'acide (méthyl-2 phényl-3 allylidène)malonique fondant à 112-114°.

Dans le même ordre de réactions,d'autres auteurs (12) ont réalisé la condensation de l'aldéhyde benzoïque sur l'éthylidène malonate d'éthyle et procèdent en deux étapes : condensation en présence d'acide sulfurique, puis saponification par la soude du produit brut de condensation. Nous nous sommes inspirés de ce mode opératoire en nous bornant à la première étape et en isolant l'ester par distillation.

Le propylidène malonate d'éthyle a été préparé par réaction de l'aldéhyde propionique sur le malonate d'éthyle dans l'anhydride acétique. (9). Eb = 115-120° sous 13 mm.

Rdt = 10 %.

L'action de l'aldéhyde benzoïque sur le propylidène malonate d'éthyle en présence d'acide sulfurique donne alors le(méthyl-2 phényl-3 allylidène) malonate d'éthyle.

C_1 - SULFURATION D'ESTERS (ARYL-3 ALLYLIDENE) MALONIQUES.

Par réaction avec le soufre, vers 250°, les esters (aryl-3 allylidène) maloniques, non substitués en position 2, donnent des esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques. Les esters (aryl-3 méthyl-2 allylidène) maloniques se comportent différemment : leur sulfuration conduit à la méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle.

Nous avons étudié la réaction de sulfuration du (phényl-3 allylidène) malonate d'éthyle en faisant varier à la fois les proportions de réactifs, la température et le temps de réaction. On a procédé de la façon suivante : on ajoute à 10 g d'ester une quantité de soufre telle qu'elle se situe entre la quantité stoechiométrique probable requise par la réaction et le triple de cette quantité.

On a donc utilisé dans les diverses réactions un poids de soufre variant entre 4 et 12 g. Les mélanges sont portés à la température voulue et maintenus à cette température le temps désiré. Après réaction on refroidit jusqu'à 50-60°, on reprend le produit obtenu par 50 cm^3 d'acétone à l'ébullition et on filtre la solution. Le résidu est encore extrait par de petites fractions d'acétone, au total 70 cm^3. Le résidu insoluble dans l'acétone est constitué par du soufre plus ou moins souillé. On évapore alors l'acétone et on reprend le résidu par 200 cm^3 d'alcool absolu, on filtre au besoin et on fait bouillir la solution alcoolique avec 2 g de charbon végétal pendant 15 minutes. On chasse alors l'alcool et on reprend le résidu par un mélange de 50 cm^3 de benzène et de 100 cm^3 d'éther de pétrole. La solution est chromatographiée sur alumine. Par évaporation des fractions moyennes de la chromatographie on obtient le produit cherché. Les fractions de tête contiennent du soufre. Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants, tous les essais étant faits sur 10 g d'ester.

Sulfuration faite à 250° avec 4 g de soufre :

Temps de réaction	1 h	2 h	3 h
Poids de composé sulfuré	2,9 g	3,2 g	2,9 g
Rendement	23,6 %	26 %	23,6 %

Le temps le plus favorable semble donc être de 2 heures et nous avons conservé ce temps pour les essais suivants.

Sulfuration faite en 2 heures avec 4 g de soufre :

Température	230°	250°	270°
Poids de composé sulfuré	1,68 g	3,2 g	2,9 g
Rendement	13,7 %	26 %	23,6 %

Sulfuration faite en 2 heures à 250°

Poids de soufre	4 g	8 g	12 g
Poids de composé sulfuré	3,2 g	2,68 g	2,42 g
Rendement	26 %	21,8 %	19,7 %

Le rendement le plus élevé s'obtient donc par sulfuration de l'ester malonique, à 250°, en utilisant les réactifs en proportions stoechiométriques.

Après chromatographie le (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle se présente sous la forme de cristaux jaunes que l'on cristallise deux fois dans l'alcool absolu. F = 90°.

Analyse : $C_{16}H_{16}O_4S_2$	: Calc. %	: C 57,12	H 4,79	S 19,06
	Tr.	: 57,18	4,66	19,78
		57,41	4,85	19,83.

(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle.

10 g de (phényl-3 allylidène) malonate de méthyle et 4 g de soufre sont chauffés pendant 2 heures à 250°. La suite du traitement est en tous points comparable à celui décrit dans le cas de l'étude systématique du (phényl-3 allylidène) malonate d'éthyle. L'élution sur la colonne de chromatographie se fait avec un mélange de 25 % de benzène et de 75 % d'éther de pétrole. Les cristaux jaunes obtenus, très solubles dans le benzène, sont peu solubles dans l'éthanol à froid mais s'y dissolvent à chaud. Isolé de sa solution alcoolique le (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle fond à 148,5°. Poids de cristaux obtenus : 2,25 g.

Analyse : $C_{14}H_{12}O_4S_2$	: Calc. %	: C 54,52	H 3,92	
	Tr.	: 54,32	3,68	
			3,75.	

(*o* -Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle.

La sulfuration de 10 g d'(*o* -méthoxyphényl-3 allylidène) malonate de méthyle par 4 g de soufre pendant 2 h à 250° donne des cristaux jaune orangé d'(*o* -méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle après chromatographie et cristallisation dans l'éthanol. Les cristaux obtenus pèsent 2,15 g et fondent à 149°.

Analyse : $C_{15}H_{14}O_6S_2$	: Calc. %	: C 53,24	H 4,17	
	Tr.	: 53,30	4,01.	

(*o* -Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle.

10 g d'(*o* -méthoxyphényl-3 allylidène) malonate d'éthyle, sulfurés comme à l'ordinaire, donnent 1,4 g d'(*o* -méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle. Cet ester se présente sous la forme de cristaux jaunes fondant à 105°.

Analyse : $C_{17}H_{18}O_6S_2$	: Calc. %	: C 55,71	H 4,95	
	Tr.	: 55,80	4,57.	

(*p* -Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle.

10 g de (*p* -méthoxyphényl-3 allylidène) malonate de méthyle, additionnés de 4 g de soufre, sont chauffés 2 h à 250°. On obtiendra, après chromatographie, 2,8 g de composé sulfuré. Trois cristallisations dans l'éthanol fournissent des cristaux jaune vert fondant à 138°. Poids des cristaux : 2,7 g.

Analyse : $C_{15}H_{14}O_6S_2$	: Calc. %	: C 53,24	H 4,17	
	Tr.	: 53,01	4,10	
		53,20	4,18.	

(*p* -Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle.

A partir de 10 g de (*p* -méthoxyphényl-3 allylidène) malonate d'éthyle, sulfurés par 4 g de soufre, on recueille après chromatographie 2,8 g de (*p* -méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle. Les cristaux jaunes obtenus sont cristallisés dans l'éthanol et fondent à 99°.

Analyse : $C_{17}H_{18}O_6S_2$	: Calc. %	: C 55,71	H 4,95	S 17,50	
	Tr.	: 55,60	5,07	18,09	
		55,62	4,96	18,32.	

[(Diméthoxy-3,4 phényl)-5 dithiole-1,2 ylidène-3] malonate de méthyle.

2,6 g de [(diméthoxy-3,4 phényl)-3 allylidène] malonate de méthyle sont sulfurés par 2 g de soufre pendant 1 h 1/2. On recueille 0,3 g de cristaux jaunes fondant à 157,5°, après cristallisation dans l'éthanol.

Analyse : $C_{16}H_{16}O_6S_2$	: Calc. %	: C	52,16	H 4,37
	Tr.	:	52,12	4,28.

[(Diméthoxy-3,4)phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3] malonate d'éthyle.

2 g de [(diméthoxy-3,4 phényl)-3 allylidène] malonate d'éthyle sont sulfurés pendant 2 h et fournissent 0,4 g de cristaux jaunes fondant à 131°, après cristallisation dans l'éthanol.

Analyse : $C_{18}H_{20}O_6S_2$	: Calc. %	: C	54,52	H 5,08
	Tr.	:	54,26	4,92
			54,13	5,06.

(Furyl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle.

La sulfuration de 9 g de (furyl-2':3 allylidène) malonate de méthyle par 4 g de soufre pendant 2 heures à 250° fournit 0,4 g de produit sulfuré. Nous avons constaté une polymérisation importante, au cours de cette réaction, qui explique le rendement relativement faible. Ce rendement est, peut-être, susceptible d'être amélioré en effectuant la sulfuration à une température légèrement inférieure. Après cristallisation dans l'éthanol on obtient de beaux cristaux jaunes fondant à 145°.

Analyse : $C_{12}H_{10}O_5S_2$	: Calc. %	: C	48,31	H 3,37
	Tr.	:	48,17	3,41.

(Furyl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle.

En soumettant 10 g de (furyl-2':3 allylidène) malonate d'éthyle à la sulfuration par 4 g de soufre pendant 2 h à 240°, on recueille 1,1 g de produit sulfuré. Les cristaux jaunes obtenus sont cristallisés dans l'éthanol et fondent à 85°.

Analyse : $C_{14}H_{14}O_5S_2$	: Calc. %	: C	51,52	H 4,32
	Tr.	:	51,39	4,14.

(Thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle.

10 g de (thiényl-2':3 allylidène) malonate de méthyle et 4 g de soufre réagissent à 250° pendant une heure. On obtient après chromatographie 2,45 g de cristaux jaune brun fondant à 154°.

Analyse : $C_{12}H_{10}O_4S_3$	: Calc. %	: C	45,84	H 3,26
	Tr.	:	45,86	3,05
			45,64	3,12.

(Thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle.

10 g de (thiényl-2':3 allylidène) malonate d'éthyle et 4 g de soufre sont portés à 250° pendant une heure. Après chromatographie on obtient 2 g de composé sulfuré. Les cristaux jaunes obtenus, après cristallisation dans l'éthanol, fondent à 84°.

Analyse : $C_{14}H_{14}O_4S_3$	: Calc. %	: C	49,10	H 4,12
	Tr.	:	49,10	4,02
			49,11	4,06.

C_2 - SULFURATION D'ESTERS (METHYL-2 PHENYL-3 ALLYLIDENE) MALONIQUES.

En utilisant le mode opératoire habituel, on obtient, avec un faible rendement, de la méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3, par suite de la rupture de la liaison éthylénique en α des fonctions esters. Les rendements sont légèrement améliorés en abaissant la température de sulfuration vers 210°.

La sulfuration de 7 g de(méthyl-2 phényl-3 allylidène) malonate de méthyle a fourni 200 mg de méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 fondant à 105°.

Le rendement est de 3,6 %.

Analyse : $C_{10}H_8S_3$	: Calc. %	: C	53,52	H 3,59
	Tr.	:	53,57	3,54.

La sulfuration de 10 g de (méthyl-2 phényl-3 allylidène) malonate d'éthyle (préparé selon a) a également permis d'isoler, après trois chromatographies sur alumine, environ 120 mg de méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 fondant à 105°.

Rdt = 1,5 %.

Analyse : $C_{10}H_8S_3$	: Calc. %	: C	53,52	H 3,59
	Tr.	:	53,50	3,56.

La sulfuration d'un échantillon de méthyl-2 phényl-3 allylidène malonate d'éthyle préparé selon la méthode b donne également la méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. Cette dithiolethione fond à 105° comme la précédente et les spectres d'absorption infrarouge de la dithiolethione préparée à partir des esters a et b sont identiques.

Dans les sulfurations du (méthyl-2 phényl-3 allylidène) malonate d'éthyle, nous avons aussi obtenu des quantités variables d'un composé orangé, fondant à 116°, répondant à la formule brute $C_{18}H_{18}O_4S_3$.

Analyse : $C_{16}H_{16}O_4S_3$	Calc. % :	C 53,65	H 4,24	S 25,28
	Tr. :	53,33	4,61	25,18.

D - SAPONIFICATION DES ESTERS (ARYL-5 DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3) MALONIQUES.

Une ébullition prolongée des esters dithiolylidène maloniques en solution aqueuse acide laisse ceux-ci pratiquement intacts. Nous avons donc effectué quelques essais d'hydrolyse alcaline en dissolvant du sodium, en quantité légèrement supérieure à la quantité calculée pour une saponification complète, soit dans l'alcool méthylique aqueux dans le cas des esters méthyliques, soit dans l'alcool éthylique aqueux dans le cas des esters éthyliques. Nous avons utilisé comme solvant l'alcool de même nature que le radical alcoolique de l'ester pour éviter que la saponification ne soit compliquée par la transestérification (Cf. E).

Dans les conditions expérimentales utilisées, dans tous les cas, il semble que la saponification porte principalement sur une seule fonction ester. Suivant la nature du radical en position 5 la décarboxylation du malonate acide obtenu est plus ou moins rapide et celui-ci n'a pu être isolé dans tous les cas.

Par saponification des esters éthyliquesdes acides (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique, (furyl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique et (thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique on a obtenu à la fois l'(aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle et l'(aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle.

La saponification de l'(*o* -méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle et du (*p* -méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle a seulement permis d'isoler l'(*o* -méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate de méthyle et le (*p* -méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle.

On doit donc noter la stabilité relative des esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques et (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétiquesen milieu basique. Cette propriété différencie sensiblement ces esters des dithiole-1,2 thiones-3 particulièrement fragiles vis à vis des agents alcalins.

(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle.

Dans 50 cm^3 environ d'alcool éthylique à 90°, on dissout un peu plus d'1/100 d'atome gramme de sodium puis 1/200 de molécule gramme de (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle. On chauffe sous reflux pendant 20-30 minutes. On refroidit ensuite et on acidifie par de l'acide chlorhydrique dilué. Le précipité obtenu, après dessication, est traité par le benzène à froid. Le résidu insoluble dans le benzène est alors cristallisé dans l'alcool absolu. On obtient des cristaux jaune brun de (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle fondant à 144° en se décarboxylant.

Analyse : $C_{14}H_{12}O_4S_2$	Calc. % :	C 54,52	H 3,92	
	Tr. :	54,39	3,70	
		54,30	3,95.	

Deux essais de saponification effectués, toutes choses égales par ailleurs, l'un dans l'alcool à 95°, l'autre dans l'alcool à 99° ont donné les rendements suivants en (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle : 75 % dans le premier cas et 60 % dans le second.

(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle.

La solution hydroalcoolique précédente dont on a isolé l'acide-ester est alors diluée d'une égale quantité d'eau. On obtient un nouveau précipité que l'on sèche, puis dissout dans le benzène.

On joint la solution benzénique à la précédente solution benzénique d'extraction et le tout est chromatographié sur alumine. L'élution se fait avec un mélange d'éther de pétrole et de benzène (30-50 % de benzène). Des premières fractions de la chromatographie on isole le (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle et des fractions suivantes le (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle non saponifié. L'ester acétique cristallisé dans l'alcool éthylique donne des cristaux jaunes fondant à 98°.

Analyse : $C_{13}H_{12}O_2S_2$	: Calc. %	: C	59,06	H 4,57
	Tr.	:	59,19	4,48
			59,08	4,37.

L'ester précédent peut également être obtenu à partir du monoester éthylique de l'acide (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonique. 1,02 g de cet acide porté à 150°, en étuve, pendant quelques minutes, se décarboxyle en laissant un résidu qui permet d'isoler après chromatographie 0,64 g de (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle. Le rendement de la transformation est donc de 73 %.

(Furyl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle.

Le (furyl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle se présente sous forme de cristaux brun-noir fondant à 141° après cristallisation dans l'alcool éthylique.

Analyse : $C_{12}H_{10}O_5S_2$	: Calc. %	: C	48,31	H 3,38
	Tr.	:	48,36	3,55.

(Furyl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle.

Après dilution de la solution hydroalcoolique précédente dont on a extrait l'acide-ester, le précipité de (furyl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle étant faible on joint à ce précipité une partie de l'acide-ester. On porte le tout à 150°, en étuve, pendant quelques minutes puis on dissout le résidu dans le benzène et on achève la purification par chromatographie. Après cristallisation dans l'éthanol le (furyl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle se présente sous forme de beaux cristaux jaunes fondant à 96°.

Analyse : $C_{11}H_{10}O_3S_2$	Calc. %	C	51,94	H 3,96
	Tr.		51,81	3,87
			51,62	4,02.

(Thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle.

Nous avons obtenu le (thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle avec un rendement pratiquement quantitatif à partir du (thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle.

Cet acide-ester se présente sous la forme de cristaux jaune brun fondant à 157°.

Analyse : $C_{12}H_{10}O_4S_3$	Calc. %	C	45,84	H 3,20
	Tr.		45,99	3,00.

(Thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle.

La décarboxylation de 330 mg de (thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle a fourni, après chromatographie, 175 mg de (thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle soit un rendement de 63 % environ. Cet ester se présente sous forme de cristaux jaunes fondant à 90,5°.

Analyse : $C_{11}H_{10}O_2S_3$	Calc. %	C	48,86	H 3,73
	Tr.		48,75	3,66
			49,01	3,62.

(*o*-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate de méthyle.

Au bout d'une ébullition de 40 minutes on isole l'(*o*-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate de méthyle en quantité assez faible. La chromatographie permet de récupérer le majeure partie de l'(*o*-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle de départ. L'(*o*-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate de méthyle se présente sous forme de cristaux jaune brun fondant à 116°.

Analyse : $C_{13}H_{12}O_3S_2$	Calc. %	C	55,69	H 4,31
	Tr.		56,08	4,55.

(*p*-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle.

A partir de 200 mg de (*p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle, la saponification permet d'isoler 90 mg d'ester acétique, soit un rendement de 56 %. Les cristaux obtenus, jaune marron, fondent à 114° après cristallisation dans l'éthanol.

Analyse : $C_{14}H_{14}O_3S_2$	Calc. %	C	57,12	H 4,79
	Tr.		57,14	4,69.

E - TRANSESTERIFICATION DES ESTERS (ARYL-5 DITHIOLE-1,2 YLIDENE-3) MALONIQUES.

(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle obtenu à partir du (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle.

On dissout d'une part 1 g de (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle dans 50 cm^3 de méthanol absolu et on prépare d'autre part une solution méthanolique de méthylate de sodium (0,5 g de sodium dans 25 cm^3 de méthanol). On verse la seconde solution dans la première et on fait bouillir sous reflux pendant 40 mn en évitant les rentrées d'humidité. Après acidification de la solution alcoolique le précipité obtenu, peu soluble dans le méthanol, est cristallisé dans l'éthanol. Il fond à 148,5° et ne donne aucune dépression de point de fusion avec l'ester obtenu par sulfuration du (phényl-3 allylidène) malonate de méthyle.

On recueille 620 mg d'ester méthylique. Le rendement de la transformation est de 67 %. On récupère 130 mg d'ester éthylique non transformé.

(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle obtenu à partir du (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle.

Le mode opératoire est identique au précédent. On opère dans l'éthanol absolu en présence d'éthylate de sodium. Le (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle fond à 90° et ne donne aucune dépression de point de fusion avec l'ester préparé par sulfuration de (phényl-3 allylidène) malonate d'éthyle. Les spectres d'absorption infrarouge de l'ester des deux origines sont également identiques.

Le rendement de la transformation est de 50 % environ.

(*p*-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle obtenu à partir du (*p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle.

Le (*p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle obtenu fond à 138° et ne donne aucune dépression de point de fusion avec l'ester préparé par sulfuration du (*p*-méthoxyphényl-3 allylidène) malonate de méthyle.

(*p*-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle obtenu à partir du (*p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle.

On part de 700 mg de (p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle. Après acidification la solution éthanolique est diluée par un égal volume d'eau. Par refroidissement énergique de cette solution on recueille 350 mg de (p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle fondant à 99°. Le rendement est de 46 %.

Analyse : $C_{17}H_{18}O_5S_2$	: Calc. %	: C	55,71	H 4,95
	Tr.	:	55,71	4,65
			55,96	4,69.

* *

*

CONCLUSION

La condensation des aldéhydes aromatiques et de la *p*-nitroso N,N-diméthylaniline sur diverses méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3 a permis de mettre en évidence l'activation du radical méthyle occupant la position 5. Cette règle s'applique en particulier à la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 dont seul le radical méthyle situé en 5 réagit, comme le laissait prévoir l'examen des formes ioniques susceptibles d'être attribuées aux dithiole-1,2 thiones-3.

La réaction des aldéhydes aromatiques avec les méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3 nous a permis de préparer quatorze dithiolethiones nouvelles et apparait ainsi comme un moyen commode de synthèse des (aryl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thiones-3. Les dithiolethiones, matières premières de départ, s'obtiennent avec de bons rendements et la condensation se fait dans de bonnes conditions. D'autre part la confirmation de structure apportée par la sulfuration d'esters β-cétoniques semble indiquer une constitution trans pour le groupement styryle, le groupement Ar-CH=CH- de l'acide cinnamique de départ ne devant pas subir normalement d'isomérisation dans les diverses étapes de la synthèse de l'ester β-cétonique et pendant la sulfuration de celui-ci.

L'étude quantitative de la condensation de la *p*-nitroso N,N-diméthylaniline sur quelques méthyl-5 dithiole-1,2 thiones-3 montre que, s'il y a bien formation concurrente d'anile et de nitrone, le rendement en nitrone est nettement prépondérant. Cette constatation jointe aux difficultés de séparation des aniles du mélange d'anile et de nitrone explique, sans doute, que dans nombre de réactions analogues l'anile n'ait pas été isolée. D'autre part l'étude de ce petit groupe d'aniles et de nitrones a mis en lumière une nouvelle propriété des nitrones : leur décomposition possible en aniles par distillation ou sublimation sous très basse pression. Des essais effectués sur deux nitrones de structures très différentes montrent la généralité de cette réaction.

Le chapitre III étudie les produits de sulfuration de divers esters (aryl-3 allylidène) maloniques. La plupart de ces (aryl-3 allylidène) malonates n'avaient pas été décrits jusqu'ici. Pour la préparation de ces esters nous avons estérifié les acides maloniques correspondants, méthode qui nous a paru préférable à la condensation directe des esters maloniques sur les aryl-3 propène-2 als. A cette occasion nous avons étudié la condensation de l'acide malonique sur le furyl-2':3 propène-2 al. Cette étude nous a permis de dégager les conditions optima de condensation : le rendement se trouve ainsi amélioré (de 60 % indiqué dans la littérature il est porté à 86 %).

La sulfuration des esters (aryl-3 allylidène) maloniques nous a conduit à une nouvelle classe de composés sulfurés : les esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) maloniques. En milieu basique la transestérification de ces composés est aisée, le cycle dithiolique n'étant pas sensiblement attaqué.

Enfin par saponification ménagée on obtient, avec des rendements convenables, des (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonates acides qui se décarboxylent facilement en esters (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétiques. Nous n'avions pu obtenir directement ces composés par suite de la résinification des esters (aryl-3 allylidène) acétiques en cours de sulfuration.

* * *

BIBLIOGRAPHIE

(1) C.F.H. ALLEN et F.W. SPANGLER, Organic Syntheses, Vol. 25, p. 42.

(2) A. BAEYER et V. VILLIGER, Ber., 1902, 35, 3023.

(3) B.S. BANSAL et K.C. PANDYA, J.indian chem.Soc., 1947, 24, 443.

(4) E. BAUMANN et E. FROMM, Ber., 1897, 30, 110.

(5) E. BERGMANN, J.chem.Soc., 1937, 1628.

(6) BOHRINGER et SOHNE, (Brevet allemand N° 19.108).

(7) J.S. BUCK, J.R. JONHSON et H.R. SNYDER, Organic Syntheses Coll. Vol. II, (Wiley, New York, 1948), p. 619.

(8) L. CHARDONNENS et P. HEINRICH, Helv.chim.Acta, 1949, 32, 656.

(9) A.C. COPE, C.M. HOFMANN, C. WYCKOFF et E. HARDENBERG, J.amer.chem.Soc., 1941, 63, 3455.

(10) J. ENGLISH et L.J. LAPIDES, J.amer.chem.Soc., 1943, 65, 2466.

(11) P.D. GARDNER, W.J. HORTON, G. THOMPSON et R.R. TWELVES, J.amer.chem. Soc., 1952, 74, 5527.

(12) L. HIGGINBOTHAM et A. LAPWORTH, J.chem.Soc., 1922, 2823.

(13) K. HOFMANN, J.amer.chem.Soc., 1944, 46, 51.

(14) W.J. HORTON, C.E. HUMMEL et H.W. JOHNSON, J.amer.chem.Soc., 1953, 75, 944.

(15) D. IVANOFF, Bull.Soc.chim., 1924, 1658.

(16) A. KAUFMANN et L.G. VALLETTE, Ber., 1912, 45, 1736.

(17) P.N. KURIEN, K.C. PANDYA et V.R. SURANGE, J.indian chem. Soc., 1934, 11, 823.

(18) L. LEGRAND et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim., 1955, 81.

(19) L. LEGRAND et N. LOZAC'H, Bull.Soc.chim., 1956, 1130.

(20) A. MICHAEL et N. WEINER, J.amer.chem.Soc., 1936, 58, 680.

(21) V. MILLER et F. KINKELIN, Ber., 1886, 19, 526.

(22) Y. MOLLIER, Bull.Soc.chim., 1960, 213.

(23) T.D. PERRINE et L. SARGENT, J.org.Chem., 1949, 14, 583

(24) A. PORAI-KOSCHITZ, J. AUSCHKAP et N. AMSLER, Journal de la Société Physico-Chimique russe, 1911, 43, 518.

(25) R.J. RALLINGS et J.C. SMITH, J.chem.Soc., 1953, 619.

(26) P. RAOUL et J. VIALLE, Bull.Soc.chim., 1960, 212.

(27) H. ROHMER, Ber., 1898, 31, 284.

(28) M. SCHOLTZ, Ber., 1899, 32, 1937.

(29) A. SCHONBERG et R.C. AZZAM, J.chem.Soc., 1939, 1428.

(30) A. SCHONBERG et R. MICHAELIS, J.chem.Soc., 1937, 627.

(31) A. SCHONBERG, M.M. SIDKY et G. AZIZ, J.amer.chem.Soc., 1954, 76, 5115.

(32) C. STUART, J.chem.Soc., 1886, 365.

(33) J. THIELE et J. MEISENHEIMER, Ann.Chem., 1899, 306, 253.

(34) A. THUILLIER et J. VIALLE, Bull.Soc.chim., 1960, 1033.

(35) VOGEL - Practical Organic Chemistry, 3e Edition, LONGMANS, London, 1956, p. 550.

(36) VOGEL - Ibid, p. 676.

(37) M.G. VORONKOV, A.S. BROWN et J.B. KARPENKO, Zh.obshch.Khim., 1949, 19, 1144.

INDEX

$C_7H_{10}S_3$	Méthyl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3	6
$C_8H_8OS_3$	(Furyl-2 vinyl)-5 dithiole-1,2 thione-3	9
$C_{10}H_8OS_3$	(Furyl-2 vinyl)-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3	10
$C_{10}H_8O_4S_1$	Acide (thiényl-2':3 allylidène) malonique	39
$C_{10}H_8S_3$	Méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3	45
$C_{11}H_8S_3$	Styryl-5 dithiole-1,2 thione-3	7 et 12
$C_{11}H_{10}OS_3$	(Furyl-2 vinyl)-5 éthyl-4 dithiole-1,2 thione-3	10
$C_{11}H_{10}O_2S_3$	(Thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle	48
$C_{11}H_{10}O_3S_2$	(Furyl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle	47
$C_{12}H_{10}OS_3$	*p*-Méthoxystyryl-5 dithiole-1,2 thione-3	8 et 13
$C_{12}H_{10}O_4$	Acide (phényl-3 allylidène) malonique	34
$C_{12}H_{10}O_4S_3$	(Thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle	44
	(Thiényl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle	48
$C_{12}H_{10}O_5S_2$	(Furyl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle	44
	(Furyl-2':5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle	47
$C_{12}H_{10}S_3$	Méthyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3	8
$C_{12}H_{12}N_2OS_3$	Nitrone de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3	21

$C_{12}H_{12}N_2S_3$	Anile de la méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3	21
$C_{12}H_{12}OS_3$	(Furyl-2 vinyl)-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3	10
$C_{12}H_{12}O_4S_1$	(Thiényl-2' :3 allylidène) malonate de méthyle	39
$C_{12}H_{12}O_5$	(Furyl-2' :3 allylidène) malonate de méthyle	38
$C_{13}H_{12}OS_3$	*p*-Méthoxystyryl-5 méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3	9 et 14
$C_{13}H_{12}O_2S_2$	(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle	47
$C_{13}H_{12}O_3S_2$	(*o*-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate de méthyle	48
$C_{13}H_{12}O_5$	Acide (*o*-méthoxyphényl-3 allylidène) malonique	35
$C_{13}H_{12}S_3$	Ethyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3	8
$C_{13}H_{14}N_2OS_3$	Nitrone de la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3	22
$C_{13}H_{14}N_2S_3$	Anile de la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3	22
$C_{14}H_{12}O_4S_2$	(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle	42 et 49
	(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate acide d'éthyle	46
$C_{14}H_{14}OS_3$	Ethyl-4 *p*-méthoxystyryl-5 dithiole-1,2 thione-3	9
$C_{14}H_{14}O_3S_2$	(*p*-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) acétate d'éthyle	48
$C_{14}H_{14}O_4$	(Phényl-3 allylidène) malonate de méthyle	35
$C_{14}H_{14}O_4S_3$	(Thiényl-2' :5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle	45
$C_{14}H_{14}O_5S_2$	(Furyl-2' :5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle	44
$C_{14}H_{14}O_6$	Acide [(diméthoxy-3,4 phényl)-3 allylidène] malonique	36
$C_{14}H_{14}S_3$	Propyl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3	8

$C_{14}H_{16}N_2OS_3$	Nitrone de l'éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3	22
$C_{14}H_{16}N_2S_3$	Anile de l'éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3	22
$C_{14}H_{16}O_4S_1$	(Thiényl-2':3 allylidène) malonate d'éthyle	39
$C_{15}H_{10}OS_3$	(Furyl-2 vinyl)-5 phényl-4 dithiole-1,2 thione-3	10
$C_{15}H_{14}O_5S_2$	(*o*-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle	43
	(*p*-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate de méthyle	43 et 49
$C_{15}H_{16}OS_3$	*p*-Méthoxystyryl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3	9
$C_{15}H_{16}O_4$	(Méthyl-2 phényl-3 allylidène) malonate de méthyle	39
$C_{15}H_{16}O_5$	(*o*-Méthoxyphényl-3 allylidène) malonate de méthyle	35
	(*p*-Méthoxyphényl-3 allylidène) malonate de méthyle	36
$C_{15}H_{18}N_2OS_3$	Nitrone de la méthyl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3	22
$C_{15}H_{18}N_2S_3$	Anile de la méthyl-5 propyl-4 dithiole-1,2 thione-3	23
$C_{15}H_{18}O_4$	*p*-Méthoxyphényl-5 méthyl-2 oxo-3 pentène-4 oate d'éthyle	13
$C_{16}H_{16}O_4S_2$	(Phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle	41 et 49
$C_{16}H_{16}O_6S_2$	[(Diméthoxy-3,4 phényl)-5 dithiole-1,2 ylidène-3] malonate de méthyle	44
$C_{16}H_{18}O_4$	(Phényl-3 allylidène) malonate d'éthyle	35
$C_{16}H_{18}O_6$	[(Diméthoxy-3,4 phényl)-3 allylidène] malonate de méthyle	37
$C_{17}H_{12}S_3$	Phényl-4 styryl-5 dithiole-1,2 thione-3	8
$C_{17}H_{18}O_5S_2$	(*o*-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle	43
	(*p*-Méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3) malonate d'éthyle	43 et 49

$C_{17}H_{20}O_4$	(Méthyl-2 phényl-3 allylidène) malonate d'éthyle	40
$C_{17}H_{20}O_5$	Acétyl-2 *p*-méthoxyphényl-5 méthyl-2 oxo-3 pentène-4 oate d'éthyle	13
	(*o*-Méthoxyphényl-3 allylidène) malonate d'éthyle	36
	(*p*-Méthoxyphényl-3 allylidène) malonate d'éthyle	36
$C_{18}H_{16}N_2OS_3$	Nitrone de la méthyl-5 phényl-4 dithiole-1,2 thione-3	23
$C_{18}H_{16}N_2S_3$	Anile de la méthyl-5 phényl-4 dithiole-1,2 thione-3	23
$C_{18}H_{20}O_6S_2$	[(Diméthoxy-3,4 phényl)-5 dithiole-1,2 ylidène-3] malonate d'éthyle	44
$C_{18}H_{22}O_6$	[(Diméthoxy-3,4 phényl)-3 allylidène] malonate d'éthyle	37

VU
Le Président du Jury

N. LOZAC'H

VU
Le Doyen,

N. LOZAC'H

VU et PERMIS d'IMPRIMER
Caen, le
Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université,

P. DAURE